АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

ТОМ XXXIII

ВЫПУСК 11 НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1959

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Адрес редакции: Москва, Подсосенский пер., 21

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 11

МАТЕРИАЛЫ ВСЕСОЮЗНОГО СОВЕЩАНИЯ ПО ТЕРМОДИНАМИКЕ И СТРОЕНИЮ РАСТВОРОВ

(Январь 1958 г.) *

ПРИМЕНЕНИЕ ВАРИАЦИОННОГО МЕТОДА ДЛЯ РАСЧЕТА ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ В ЖИДКОСТИ

В. В. Ватолло

В последнее время высказывается много соображений по поводу так называемой вариационной теории систем взаимодействующих частиц [1, 2].

Как показано рядом авторов [3—5], эта теория в отличие от остальных является самосогласованной теорией. Дело в том, что даже самая строгая теория Боголюбова — Борна — Грина основывается на «суперпозиционном приближении» Кирквуда, справедливость которого на малых расстояниях сомнительна [6]. Поэтому теоретически вычисляемая бинарная функция распределения приводит к большим ошибкам в термодинамических величинах [7].

Недавно было показано, что для теоретически подсчитанных давления и энергии не выполняется соотношение:

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{E}{T^2}\right),$$

т. е. не выполняется условие полной интегрируемости свободной энергии системы [3].

В 1955 г. Ричардсоном была предложена вариационная теория [2], основная идея которой состоит в нахождении бинарных функций распределения из условия минимума свободной энергии ($\delta F = 0$) при термодинамическом равновесии.

Однако при этом возникает трудность, связанная с обычным для статистической механики предельным переходом $N\to\infty$, $V\to\infty$, так как конечные интегралы становятся несобственными, для которых не выполняются условия сходимости.

Действительно, для систем конечного объема бинарная функция распределения отличается от единицы на величину порядка $1/V$, а для сходимости несобственного интеграла необходимо, чтобы степень $1/V$ была хотя бы на две единицы больше его кратности.

Описанная трудность является вполне естественной, так как рассматривается конечная система с заданным числом частиц (малый ансамбль Гиббса). Можно поэтому ожидать, что рассмотрение большого канонического ансамбля не приведет к указанной трудности.

Итак, рассмотрим классическую систему с переменным числом одинаковых частиц с нецентральным законом взаимодействия. Для определенности рассмотрим систему, состоящую из нейтральных аксиальносимметричных двухатомных молекул.

* В этом номере публикуются материалы Всесоюзного Совещания по термодинамике и строению растворов (январь 1958 г.) и Конференции по физике и физико-химии катализа (апрель 1958 г.), поступившие в редакцию ЖФХ.

Пусть $P_{N,V}$ — функция распределения вероятности положения и ориентации N частиц внутри объема V, составляющего часть бесконечно простирающейся системы, нормированная так, что

$$\sum_{N\geqslant 0}\int\ldots\int P_{N,V}\,dq_1\ldots dq_N d\omega_1\ldots d\omega_N = 1,$$
$$\sum_{N\geqslant 0}\int\ldots\int N P_{N,V}\,dq_1\ldots dq_N d\omega_1\ldots d\omega_N = \overline{N}, \tag{1}$$

где dq_i — элементарный объем, $d\omega_i$ — элементарный телесный угол i-й частицы.

Конфигурационную часть термодинамического потенциала Ω можно представить в виде функционала от $P_{N,V}$

$$\overline{\Omega}[P_{N,V}] = \sum_{N\geqslant 0}\int\ldots\int P_{N,V}(kT\ln P_{N,V} + U_N - \mu N)\,dq_1\ldots dq_N d\omega_1\ldots d\omega_N, \tag{2}$$

где $U_N = \Sigma\Phi(i,j)$ — потенциальная энергия системы, $\Phi(i,j)$ — потенциал взаимодействия пары частиц i и j.

Из условия $\delta\Omega = 0$ легко найти, что «минимизирующая» функция $P_{N,V}$ будет иметь вид:

$$D_{N,V} = \frac{\exp\left(-\frac{U_N-\mu N}{kT}\right)}{\sum_{N\geqslant 0}\int\ldots\int\exp\left(-\frac{U_N-\mu N}{kT}\right)dq_1\ldots dq_N d\omega_1\ldots d\omega_N},$$

т. е. функции распределения для большого ансамбля Гиббса.

Ввиду того что для исследования термодинамических свойств реальных систем в предположении аддитивности межмолекулярных сил особо важное значение имеет бинарная функция распределения, введем коррелятивные функции:

$$P_n(1,2,\ldots,n) = \left(\frac{4\pi V}{N}\right)^n\sum_{N\geqslant 0}\frac{N!}{(N-n)!}\int\ldots\int P_{N,V}\,dq_{n+1}\ldots dq_N d\omega_{n+1}\ldots d\omega_N, \tag{3}$$

удовлетворяющее условию нормировки:

$$\lim_{V\to\infty}\left[\frac{1}{(4\pi V)^n}\int\ldots\int P_n dq_1\ldots dq_n d\omega_1\ldots d\omega_n\right] = 1, \tag{4}$$

а также вспомогательные функции f_n, определяемые соотношением:

$$\ln P_{N,V} = \sum f_1(i) + \sum\sum f_2(i,j) + \ldots + f_n(1,2,\ldots,n). \tag{5}$$

Тогда выражение (2) можно при помощи (3) и (5) представить в виде функционала от P_n и f_n:

$$\Omega[P_n, f_n] = kT\frac{\rho}{4\pi}\int f_1(1)\,P_1(1)\,dq_1 d\omega_1 +$$
$$+\frac{1}{2}\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^2\iint P_2(1,2)\,[kTf_2(1,2)+\Phi(1,2)]\,dq_1dq_2d\omega_1d\omega_2 +$$
$$+\frac{kT}{6}\left(\frac{\rho}{4\pi}\right)^3\iiint P_3(1,2,3)\cdot f_3(1,2,3)\,dq_1dq_2dq_3d\omega_1d\omega_2d\omega_3 + \ldots + \mu N. \tag{6}$$

Легко показать, что если ввести приближение, предложенное Мейером [8], т. е. $f_n = 0$, при $n\geqslant 3$, то «минимизация» функционала (6) приводит

к следующему выражению для бинарной функции распределения:

$$F_2(1,\ 2) = \text{const} \exp\left(-\frac{1}{kT}\Phi(1,\ 2)\right),$$

что показывает слабое соответствие рассмотренного приближения действительности. Поэтому вполне естественно сделать в этом направлении следующий шаг, а именно — рассмотреть приближение вида:

$$f_n = -\gamma = \text{const}; \qquad (7)$$
$$f_n = 0 \text{ при } n \geqslant 4,$$

что соответствует «суперпозиционному приближению» Кирквуда с некоторой поправкой:

$$P_3(1,\ 2,\ 3) = P_2(1,\ 2) \cdot P_2(1,\ 3)\, P_2(3,\ 2)(1-\gamma). \qquad (8)$$

Подставляя (8), а также (7) в (6), получим для неравновесного значения термодинамического потенциала Ω следующее выражение:

$$\Omega[P_2(1,\ 2)] = \frac{1}{2}\frac{\rho}{4\pi}\int dq_2 d\omega_2 \Big\{P_2(1,\ 2)\Big[\ln P_2(1,\ 2) + \frac{1}{kT}\Phi(1,\ 2) - \frac{2\mu}{NkT}4\pi\Big] -$$
$$-\frac{1}{3}\frac{\rho}{4\pi}\int[P_2(1,\ 2)-1][P_2(1,\ 3)-1][P_2(3,\ 2)-1]\, dq_3 d\omega_3\Big\} \qquad (9)$$

Прежде чем искать «минимизирующую» (9) бинарную функцию распределения, совершим предельный переход $N \to \infty$, $V \to \infty$. Однако при этом не выполняются условия сходимости получающихся при этом несобственных интегралов, что можно устранить, вычитая из правой части (9) несобственный интеграл вида:

$$\frac{1}{2}\frac{\rho}{4\pi}\int[P_2(1,\ 2)-1]\, dq_2 d\omega_2.$$

Окончательно получим функционал:

$$\Omega[P_2(1,2)] = \frac{1}{2}\frac{\rho}{4\pi}\int dq_2 d\omega_2 \Big\{P_2(1,\ 2)\Big[\ln P_2(1,\ 2) + \frac{1}{kT}\Phi(1,\ 2) - 1\Big] + 1 -$$
$$-\frac{1}{3}\frac{\rho}{4\pi}\int[P_2(1,\ 2)-1][P_2(1,\ 3)-1][P_2(3,\ 2)-1]\, dq_3 d\omega_3\Big\}, \qquad (10)$$

минимизация которого осуществляется бинарной функцией распределения F_2 (1, 2), являющейся решением интегрального уравнения:

$$\ln P_2(1,\ 2) + \frac{1}{kT}\Phi(1,2) - \frac{\rho}{4\pi}\int[P_2(1,\ 3)-1][P_2(3,\ 2)-1]\, dq_3 d\omega_3 = 0. \qquad (11)$$

Таким образом, в отличие от теории Ричардсона, в которой на бинарную функцию распределения накладывается дополнительное ограничение о существовании предела $\lim\limits_{r_{12}\to\infty} r_{12}^3[P_2(1,2)-1]$, что является необходимым условием сходимости несобственного интеграла $\int[P_2(1,\ 2)-1]\, dq_2 d\omega_2$, в предлагаемом варианте теории сходимость его вытекает из условия нормировки (4).

Полученное интегральное уравнение (11) отличается от обычного уравнения для бинарных функций распределения (9) тем, что, как показано Ричардсоном, в последнее входит просто потенциал межмолекулярного взаимодействия Φ (1,3) а в интегральный член уравнения (11) — «потенциал средней силы» $\Phi_{ср}$ (1,3). Это является следствием обобщения «суперпозиционного приближения» на область малых расстояний.

Следовательно, по соображениям, высказанным в [7], можно надеяться, что термодинамические величины можно будет подсчитать точнее.

Кроме того, полученное интегральное уравнение позволяет учитывать ориентационное взаимодействие. Для этого достаточно выбрать конкретный

вид ориентационного потенциала и применить подходящий метод для численного интегрирования задачи.

В заключение выражаю глубокую благодарность доктору хим. наук проф. М. И. Шахпаронову за помощь, оказанную при выполнении данной работы.

Выводы

1. Постулирование «суперпозиционного приближения» для всевозможных моделей жидкости представляется неверным.

Условие его применимости — либо низкая плотность, либо малость энергии взаимодействия, т. к. только при одном из этих условий потенциал средней силы $\overline{\Phi(1,2)}$ переходит в потенциал взаимодействия пары молекул и уравнение (11) сводится к уравнению Боголюбова — Борна — Грина.

2. На основе обобщения «суперпозиционного приближения» получено интегральное уравнение для бинарной функции распределения. Можно ожидать, что это уравнение точнее описывает поведение бинарной функции распределения на сравнительно близких расстояниях, чем соответствующие уравнения теорий, опирающихся на «суперпозиционное приближение».

3. Преимуществом изложенного вывода является то, что трудности, связанные с расходимостью интегралов при предельном переходе $N \to \infty$, $V \to \infty$ в теории Ричардсона [2], автоматически устраняются соответствующей нормировкой коррелятивных функций распределения.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. П. Базаров, Ж. эксперим. и теор. физ., 32, 1065, 1957.
2. J. Rishardson, J. Chem. Phys., 23, 2304, 1956.
3. K. Hiroike, J. Phys. Soc. Japan, 12, 326, 1957.
4. G. S. Rushbrooke, H. J. Scoins, Proc. Roy. Soc., A216, 203, 1953.
5. B. R. A. Nijboer, L. van Hove, Phys. Rev., 85, 777, 1952.
6. А. Е. Глауберман, В. П. Цветков, Докл. АН СССР, 106, 623, 1956.
7. И. З. Фишер, В. С. Крылович, Уч. зап. Белорусск. ун-та, вып. 32, 207, 1957.
8. J. Mayer, J. Chem. Phys., 15, 187, 1947.
9. Н. Н. Боголюбов, Динамические проблемы в статистической физике, ГИТТЛ, 1946.

USE OF THE VARIATION METHOD IN CALCULATING THE DISTRIBUTION FUNCTION OF MOLECULES

V. V. Vatollo (Moscow)

Summary

It is considered erroneous to postulate «superpositional approximation» for all possible models of liquids. The conditions for its applicability are either a low density or a low interaction energy, since only on fullfilment of one of these conditions does the mean force potential pass over to the potential of interaction of molecular pairs and equation (11) reduces to the Bogolyubov — Born — Green equation.

Based on a generalization of «superpositional approximation» an integral equation has been obtained for the binary distribution function. It is to be expected that this equation will describe more exactly the behavior of the binary distribution function for close distances than does the corresponding equation following from theories resting on «superpositional approximation».

The conclusion presented has the merit that the difficulties connected with divergence of the integrals on passing over to the limit $N \to \infty$, $V \to \infty$ in the theory of Richardson (2) are automatically eliminated by the corresponding normalization of the correlative distribution functions.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII *1959* *№ 11*

АССОЦИАЦИЯ И КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ

А. Е. Луцкий и Е. М. Обухова

О состоянии микрочастиц в смеси (молекулы, их комплексы, молекулярные соединения) часто судят по знаку $\Delta y_{1,2,\ldots,r} = y_{1,2,\ldots,r} - \sum_{i=1}^{r} N_i y_i$ (y_i — любое макрофизическое свойство компонентов смеси, r — число компонентов смеси, N_i — мольная доля). Так, для бинарных смесей из неполярного и ассоциированного (фенола, спирта, кислоты) компонентов характерным считают расширение системы ($+\Delta v_{1,2}$ [1]), отрицательное отклонение вязкости ($-\Delta\eta_{1,2}$) [2, 3] и диэлектрической проницаемости ($-\Delta\varepsilon_{1,2}$) [4]. Объясняют это обычно тем, что при добавлении неполярного вещества к ассоциированному имеет место разрушение комплексов с ростом числа микрочастиц и уменьшении их энергии активации вязкого течения и дипольного момента. Однако зависимости, отражающие суммарный эффект свойств микрочастиц на данное $y_{1,2,\ldots,r}$ смеси [5], как и приближенные статистические теории растворов неэлектролитов [6], предпольгают для смесей того же типа различные знаки $\Delta y_{1,2,\ldots,r}$ в зависимости от разницы в свойствах микрочастиц компонентов [7]. Это следует и из поведения бинарных смесей, состоящих из того же неполярного компонента и отличающихся лишь вторым компонентом, принадлежащим к тому же ряду изопериодических соединений. Последние, обладая почти теми же значениями поляризуемости, размера и массы молекул, заметно отличаются друг от друга лишь дипольным моментом и у некоторых — склонностью к образованию комплексов за счет водородных связей. Измеренные значения плотности ($d_{1,2}$), вязкости ($\eta_{1,2}$) и диэлектрической проницаемости ($\varepsilon_{1,2}$) такого рода бинарных смесей из бензола и членов двух указанных рядов соединений (жирного ряда: диэтилового эфира, диэтиламина, метилацетата, этилформиата, метилэтилкетона, пропионовой кислоты, бутанола, и ароматического ряда: этилбензола, анизола, бензилового спирта, бензальдегида, бензонитрила, ортокрезола) при разных N_2 приведены в [5, 8].

Из полученных данных (рис. 1—3) следует, что смеси бензола с нормальными веществами жирного ряда (кроме смеси бензол — метилэтилкетон) обнаруживают расширение системы, а с веществами ароматического ряда (кроме смеси с этилбензолом), наоборот,— сжатие системы. Различие в знаке $\Delta v_{1,2}$ ($v_{1,2}$ — удельный объем), в согласии с следствиями из теории «свободного» объема [6], вызвано, по-видимому, тем, что в ряду смесей бензола с жирными соединениями превалирует разница в форме и размере молекул компонентов, а в ряду смесей бензола с его монозамещенными превалирует эффект разницы в силах сцепления. Справедливость этого следует и из того, что в согласии с указанной теорией у смесей с жирными соединениями $|\Delta v_{1,2}|_{N_2}$ по мере роста дипольного момента молекул снижается и уже у смеси с метилэтилкетоном становится отрицательной, а у смесей с ароматическими соединениями $|\Delta v_{1,2}|_{N_2}$, наоборот, растет с моментом молекул. Различие в по-

ведении смесей с жирными и ароматическими соединениями наблюдается и в отношении знака $\Delta\varepsilon_{1,2}$: первые дают $-\Delta\varepsilon_{1,2}$, а вторые $+\Delta\varepsilon_{1,2}$; в отличие от $d_{1,2}$ и $\varepsilon_{1,2}$ все изученные смеси обнаруживают отрицательное $\Delta\eta_{1,2}$ (рис. 4—6). Таким образом смеси с нормальными веществами могут иметь разные знаки $\Delta v_{1,2}$ и $\Delta\varepsilon_{1,2}$. Это справедливо, по-видимому, и для $\Delta\eta_{1,2}$, поскольку, например, смеси четыреххлористого углерода и тетрахлорэтана [3] или хлорбензола и хлороформа [8] дают $+\Delta\eta_{1,2}$.

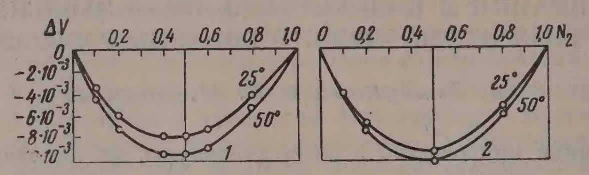


Рис. 1. *1* — C_6H_5CHO — C_6H_6; *2* — $C_6H_5CH_2OH + C_6H_6$

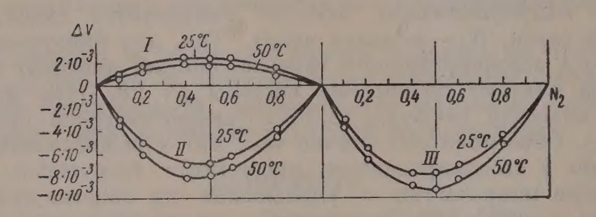


Рис. 2. *I* — $C_6H_5C_2H_5 + C_6H_6$; *II* — $C_6H_5OCH_3 + C_6H_6$; *III* — o-$C_6H_4CH_3OH + C_6H_6$

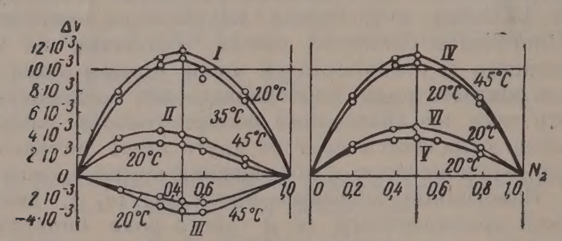


Рис. 3. *I* — $(C_2H_5)_2NH + C_6H_6$; *II* — $н$-$C_4H_9OH + C_6H_6$; *III* — $CH_3COC_2H_5 + C_6H_6$; *IV* — HCO_2-$C_2H_5 + C_6H_6$; *V* — $(C_2H_5)_2O + C_6H_6$; *VI* — $C_2H_5CO_2H + C_6H_6$

Изученные смеси бензола с соединениями, молекулы которых образуют в смеси комплексы, обнаруживают (кроме ортокрезола и бензилового спирта в части $\Delta\varepsilon_{1,2}$) те же знаки $\Delta v_{1,2}$, $\Delta\varepsilon_{1,2}$ и $\Delta\eta_{1,2}$, что и смеси с нормальными членами указанных рядов (рис. 1—6). При этом смеси обоих типов с достаточной степенью точности, особенно в случае $\Delta v_{1,2}$ и $\Delta\varepsilon_{1,2}$, подчиняются соотношению типа зависимости Бирона для отклонения от аддитивного молярного объема $|\Delta y_{1,2}|_T = \mathrm{const}\, N_1 N_2$ [9]. Очевидно, и смеси с ассоциированными веществами в зависимости от разницы в свойствах молекул компонентов могут давать разные знаки $\Delta y_{1,2}$. Это справедливо как для $\Delta v_{1,2}$, так, по-видимому, и для $\Delta\eta_{1,2}$, поскольку смесь бензол — бензойная кислота дает почти линейное изменение $\lg\eta_{1,2}$, а нафталин — уксусная кислота положительное отклонение от аддитивного [10].

Если по знаку $\Delta y_{1,2}$ смеси с ассоциированными компонентами не ıогут быть однозначно различаемы от смесей с нормальными вещест-ами, то по абсолютному значению $|\Delta y_{1,2}|_{N_2}$, как и по значению $\partial \Delta y_{1,2}/\partial N_2|_T$, первые существенно отличаются от вторых. Это следует

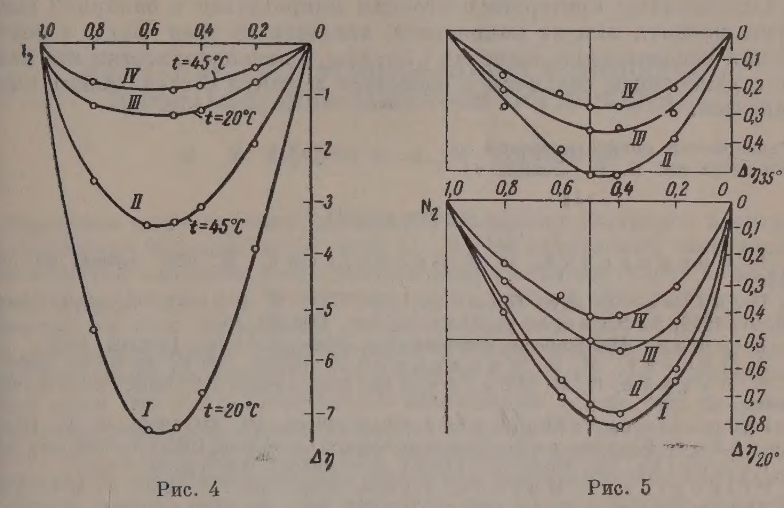


Рис. 4 Рис. 5

Рис. 4. *I* и *II* — $C_4H_9OH + C_6H_6$; *III* и *IV* — $C_2H_5CO_2H + C_6H_6$

Рис. 5. *I* — $(C_2H_5)_2O + C_6H_6$; *II* — $(C_2H_5)_2NH + C_6H_6$; *III* — $HCO_2C_2H_5 + C_6H_6$; *IV* — $CH_3COC_2H_5 + C_6H_6$

з полученных данных для $|\Delta \varepsilon_{1,2}|_{N_2}$ и $|\Delta \eta_{1,2}|_{N_2}$ и из значений const указанной зависимости для изменения $|\Delta y_{1,2}|_T$ с N_2. Как оказалось, $\Delta y_{1,2}|_{N_2, T}$ изученных свойств в случае смесей с нормальными вещест-ами почти линейно растет или уменьшается с ростом дипольного мо-ента молекул второго компонента [5, 8].

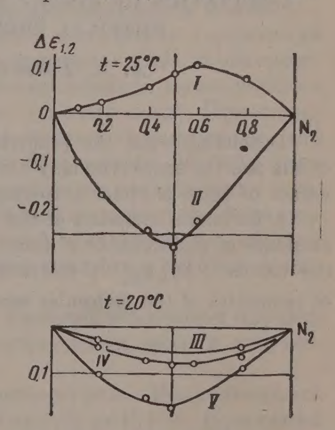


Рис. 6. *I* — $C_6H_5OCH_3 + C_6H_6$; *II* — о-$C_6H_4(CH_3)OH + C_6H_6$; *III* — $(C_2H_5)_2O + C_6H_6$; *IV* — $(C_2H_5)_2NH + C_6H_6$; *V* — $C_2H_5CO_2H + C_6H_6$

меси же с членами соответствующих рядов зопериодических соединений, склонными к бразованию комплексов за счет водородных вязей, не подчиняются этой зависимости и бнаруживают аномально повышенные или номально пониженные значения $|\Delta y_{1,2}|_{N_2, T}$. При этом в случае $|\Delta \eta_{1,2}|_{N_2, T}$ наблюдается аметное количественное, а в случае $|\Delta v_{1,2}|_{N_2, T}$ $|\Delta \varepsilon_{1,2}|_{N_2, T}$ качественное (противоположное тклонение от прямой) различие в поведении месей с кислотами, с одной стороны, и со пиртами и фенолами,— с другой. Это сви-етельствует о том, что рассматриваемая номалия в поведении смесей с ассоцииро-анными веществами связана не только с аложением эффекта разрушения комплексов, о и с особенностями самих комплексов — х размера, формы, дипольного момента и р. Очевидно, именно закономерности изме-ения $|\Delta y_{1,2}|_{N_2, T}$ или $|\partial \Delta y_{1,2}/\partial N_2|_T$ с из-енением свойств микрочастиц компонентов меси (в нашем случае с дипольным моментом молекул второго ком-онента), а не их знак или само абсолютное значение могут служить днозначным критерием наличия ассоциации молекул в смеси.

Выводы

1. Бинарные смеси того же типа в зависимости от различия в свойствах микрочастиц компонентов могут давать различные знаки $\Delta\ y_{1,2}$— отклонения от аддитивного значения их физических свойств.

2. Однозначным критерием состояния микрочастиц в бинарной смеси (наличие молекул или их комплексов) является не знак $\Delta y_{1,2}$, а подчинение или неподчинение значения $|\Delta y_{1,2}|_{N_2,\ T}$ закономерностям его изменения с изменением различия в свойствах молекул составляющих смесь компонентов.

Харьковский политехнический
институт им. В. И. Ленина

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Яцимирский, И. И. Заславский, Ж. общ. химии, **20**, 391, 1950.
2. A. Dunstan, Z. phys. Chem., 56, 370, 1906; O. Faust, Z. phys. Chem., 79, 97, 1912; A. Bramley, J. Chem. Soc., **109**, 10, 1916.
3. R. Kreman, Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe, Leipzig, 1928.
4. А. А. Брандт, М. И. Шахпаронов, Вестн. МГУ, № 9, 45 1954.
5. А. Е. Луцкий, Е. М. Обухова, Ж. физ. химии, **31**, 1693, 1957; Ж. общ. химии, 28, 2386, 1958.
6. J. Prigogine, V. Mathot, J. Chem. Phys., **20**, 49, 1952; М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, ГИТТЛ, 1956, стр. 391; J. Prigogine, The Molecular Theory of Solutions, Амстердам, 1957.
7. J. Prigogine, V. Mathot, J. Chem. Phys., **18**, 765, 1950; V. Mathot, A. Desmyter, J. Chem. Phys., **21**, 782, 1953; R. Thacker, J. Rowlinson, J. Chem. Phys., **21**, 2242, 1953; Trans. Faraday Soc., **50**, 1036, 1954.
8. Е. М. Обухова, Диссертация, 1956, Биб-ка Харьковск. политехн. ин-та им. В. И. Ленина.
9. Е. В. Бирон, ЖРХО, **41**, 569, 1909; **42**, 135, 163, 167, 1910.
10. H. Bose, J. Indian Chem. Soc., **25**, 33, 39, 1948.

ASSOCIATION OF BINARY MIXTURES AND THE DEPENDENCE OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES ON THE CONCENTRATION

***A. E. Lutskiĭ* and *E. M. Obukhova* (*Kharkov*)**

Summary

Depending upon the properties of the component microparticles of binary mixtures of one and the same type may have different signs $\Delta y_{1,2}$ of deviation from the additive values of their physical properties.

A unilateral criterion of the state of the microparticles in the binary mixture (the existence of molecules or of their complexes) is not the sign $\Delta y_{1,2}$ but whether or not the values $|\Delta y_{1,2}|_{N_2,\ T}$ follow the criterion in its change with change in difference of properties of the molecules comprising the mixture.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

'. XXXIII 1959 № 11

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ С ПОМОЩЬЮ ИНФРАКРАСНЫХ СПЕКТРОВ ПОГЛОЩЕНИЯ

Л. Д. Щерба и А. М. Сухотин

Изучению инфракрасных спектров поглощения растворов электроли-ов посвящено большое число работ [1—8]. Об изменениях валентной по-осы воды под влиянием растворенных веществ трудно судить из-за слож-ости структуры полосы. Валентная полоса жидкой воды состоит из двух азмытых за счет водородной связи, сильно перекрывающихся компо-ент, соответствующих симметричному ν_1 и антисимметричному ν_3 колеба-иям [9]. Более определенные результаты получены для полосы погло-дения воды при 4,7 μ, отвечающей комбинации $\nu_2 + \nu_R$, где ν_2— частота еформационного, а ν_R — частота межмолекулярного вибрационного коле-ания H_2O. В работах [1, 2, 5, 7] обнаружены закономерные смещения олосы 4,7 μ; величина смещения растет при увеличении концентрации со-и. Ионы малого радиуса действуют на полосу аналогично понижению емпературы, ионы большого радиуса — аналогично повышению темпе-атуры, что согласуется с представлениями Бернала и Фаулера [10] о троении ионных растворов.

Вальдрон [8] исследовал влияние растворенных солей на инфракрас-ый спектр полутяжелой воды. В этом случае условия для изучения ва-ентной полосы более благоприятны, так как полосы, относящиеся к коле-аниям ν_1 и ν_3, не перекрываются. Вальдрон пришел к выводу, что катионы очти не влияют на валентные OH- и OD-полосы HDO, в то время как при-ода аниона влияет как на положение, так и на интенсивность полос.

Подобного рода работы дают мало сведений о механизме гидратации онов. Чтобы изменения в спектре воды были значительными, необходимо рать большие концентрации соли. Во всех упоминавшихся выше работах онцентрация составляла несколько молей соли на литр воды. При таких ысоких концентрациях вода, связанная в сольватные группировки, так е как и «свободная» вода, находится под одновременным воздействием олей многих анионов и катионов. Спектроскопически наблюдается сум-арная картина, интерпретация которой весьма затруднительна, если еще ринять во внимание сложность структуры самой жидкой воды, каждая олекула которой связана четырьмя водородными связями с соседними мо-екулами.

В настоящей работе предпринята попытка спектроскопически изучать заимодействие молекул воды с ионами при растворении воды и соответ-твующей соли в органическом растворителе.

В качестве растворителя был выбран ацетонитрил. Исследовались астворы воды и солей в области концентраций от 0,01 до 0,1 *M*. При таких онцентрациях, как показали измерения электропроводности, соли прак-ически полностью диссоциированы. Вода при столь низких концентрациях уществует в растворе в виде мономера и ассоциирована посредством сла-ой водородной связи с ацетонитрилом.

Изучалось влияние катиона на валентную полосу легкой и тяжелой оды. Чтобы по возможности исключить влияние аниона, были выбраны одиды и перхлораты, так как большие, симметричные анионы J^- и ClO_4^-, ак известно, обладают весьма малой склонностью к сольватации.

Спектры снимались на спектрометре ИКС-11 с призмой из LiF в област от 3300 до 3800 *см*$^{-1}$ для растворов H_2O и от 2400 до 2800 *см*$^{-1}$ для раство ров D_2O. В связи с большой гигроскопичностью растворов приготовле ние их и наполнение кювет производилось в сухой камере.

Валентная полоса воды, растворенной в ацетонитриле (рис. 1), состои из двух относительно узких и хорошо разделенных компонент. Коротко волновая более интенсивная компонента (3635 *см*$^{-1}$ для H_2O и 2696 *см*$^{-}$ для D_2O) соответствует колебанию ν_3, длинноволновая менее интенсив ная (3546 *см*$^{-1}$ для H_2O и 2596 *см*$^{-1}$ для D_2O) — колебанию ν_1. Кривые *2*

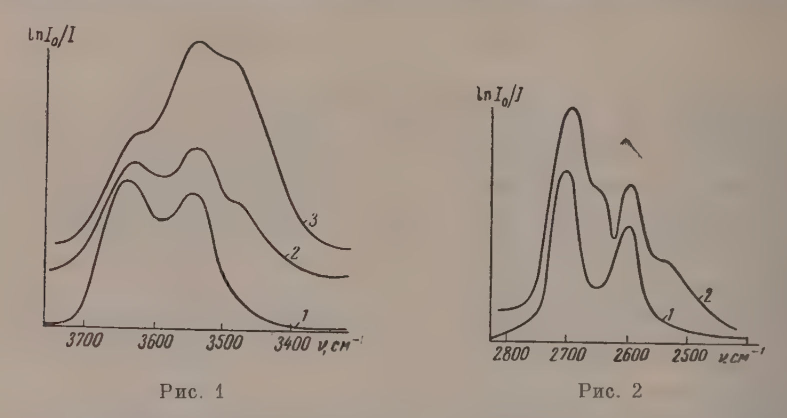


Рис. 1. Инфракрасный спектр H_2O в ацетонитриле: 1—0,045 *М* H_2O; *2*—0,045 *М* H_2O + 0,030 *М* $LiClO_4$; *3*—0,045 *М* H_2O + 0,110 *М* $LiClO_4$

Рис. 2. Инфракрасный спектр D_2O в ацетонитриле: *1*—0,072 *М* D_2O; *2*—0,072*М* D_2O+ 0,100 *М* NaJ

3 (рис. 1) показывают влияние растворенной соли $LiClO_4$. Со стороны меньших частот появляется дополнительная полоса, интенсивность кото рой растет при увеличении концентрации соли. Одновременно наблюдает ся понижение интенсивности антисимметричной полосы и увеличение ин тенсивности симметричной. Добавление в раствор LiJ вызывает такой же эффект, как и добавление $LiClO_4$. Подобные изменения наблюдаются такж и на валентной полосе тяжелой воды при добавлении в раствор солей лития.

NaJ также вызывает появление дополнительной, хотя и менее интенсив ной, полосы со стороны низких частот. Относительная интенсивность сим метричной и антисимметричной полос при этом практически не изменяет ся, но наблюдается общее увеличение интенсивности обеих компонент. На рис. 2 представлено изменение валентной полосы тяжелой воды при добав лении в раствор NaJ. Незначительное дополнительное поглощение на краю антисимметричной полосы, возможно, связано с неточной компенсацией поглощения ацетонитрила, очень интенсивного в этой части спектра.

Были получены также спектры растворов $Mg(ClO_4)_2$, MgJ_2 и BaJ_2. При сутствие солей магния сильно сказывается на спектре воды, как это видно из рис. 3. Смещение дополнительной полосы больше, чем в случае солей лития, и сильные изменения в спектре наблюдаются при меньших кон центрациях соли.

На примере солей лития и магния было показано, что наблюдающиеся изменения в спектре одинаковы для анионов J^- и ClO_4^-. Естественно отнести эти изменения за счет воздействия катиона на молекулы воды. Для окончательной проверки этого предположения были сняты спектры рас творов йодистого тетраизоамиламмония и йодистого бутилхинолиния. Принято считать, что катионы этих солей не имеют прочно прикрепленной

[с]ольватной оболочки. При малых концентрациях этих солей не наблю[да]ется изменений в спектре воды. Однако, когда содержание соли в нескольк[о] раз превышает концентрацию воды, появляется слабая дополнитель[н]ая полоса со стороны меньших частот. Одновременно происходит пони[ж]ение общей интенсивности симметричной и антисимметричной полос. [Н]а рис. 4 представлены эти изменения в спектре в случае раствора бутил[х]инолин-йодида.

Учитывая незначительное влияние йодидов четвертичных аммониевых [о]снований на спектр воды, можно утверждать, что в растворах солей LiJ, [N]aJ и MgJ_2 эффект вызван влиянием катиона.

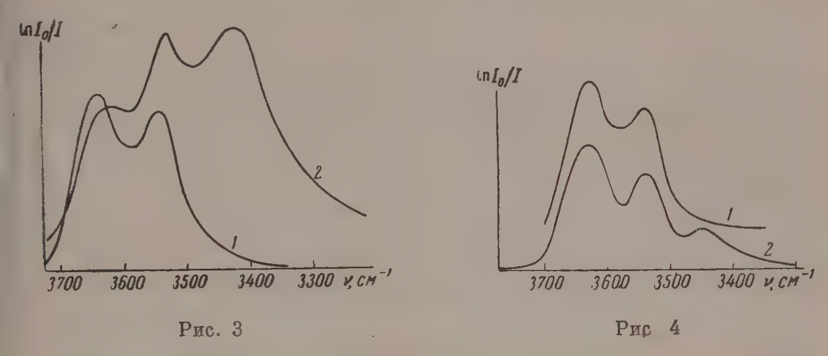


Рис. 3 Рис 4

Рис. 3. Инфракрасный спектр H_2O в ацетонитриле: *1*—0,045 *М* H_2O; *2*—0,045 *М* H_2O + 0,010 *М* Mg $(ClO_4)_2$

Рис. 4. Инфракрасный спектр H_2O в ацетонитриле: *1*—0,030 *М* H_2O; *2*—0,030 *М* H_2O + 0,130 *М* йодистого бутилхинолиния

В пределах исследованной области концентраций воды и солей сущест[в]ует равновесие между водой, связанной с катионом, и свободно раство[р]енной в ацетонитриле. На присутствие свободной воды указывает рост [и]нтенсивности новых полос при увеличении концентрации соли, а также [н]еизменность положения симметричной и антисимметричной полос. Есте[с]твенно приписать новую низкочастотную полосу молекулам воды, входя[щ]им в сольватную оболочку катиона. Вторая полоса связанной воды, [о]чевидно, накладывается на полосы свободной воды, вызывая перераспреде[л]ение их интенсивности Такая интерпретация требует, однако, дополни[т]ельной проверки.

Чем больше поляризующая способность иона, тем сильнее сдвинуто [р]авновесие в сторону образования гидратного комплекса. Смещение [п]олос связанной воды к меньшим частотам вызвано, очевидно, поляриза[ц]ией молекулы H_2O в поле иона. Тем не менее зависимость величины сме[щ]ения дополнительной полосы от поляризующей способности иона не [м]онотонна. Поляризующая способность (отношение заряда иона к его ра[д]иусу) падает в ряду Mg^{2+}, Li^+, Na^+, $(C_5H_{11})_4N^+$. Величина смещения со[с]тавляет соответственно 120, 83; 103; 108 *см*$^{-1}$.

Приведенные данные являются первыми, предварительными резуль[т]атами изучения гидратации ионов описанным методом. Многие из наблю[д]енных фактов, как об этом говорилось выше, не находят себе простого [о]бъяснения. Можно только утверждать, что таким методом удается раздель[н]о наблюдать полосы свободной воды и воды, связанной с ионом. Тем са[м]ым создается возможность спектроскопически изучать взаимодействие во[д]ы с ионом. Кроме того, в принципе, по интенсивности соответствующих [п]олос можно изучать равновесие между водой, входящей и не входящей в [с]ольватную оболочку иона.

Выводы

1. Изучено влияние $LiClO_4$, LiJ, NaJ, $Mg(ClO_4)_2$, MgJ_2, (*изо*-$C_5H_{11})_4N$ и йодистого бутилхинолиния на инфракрасный спектр воды, в небол шом количестве растворенной в ацетонитриле.

2. Установлено, что в спектрах растворов минеральных солей наряд с валентными полосами поглощения свободно растворенной воды появ ляются смещенные в сторону меньших частот новые полосы, приписанны молекулам H_2O, вошедшим в сольватные оболочки катионов. Соли четве тичных аммониевых оснований, катионы которых известны своей мало склонностью к гидратации, не вызывают этого эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. K. Plyler, E. S. Barr, Phys. Rev., **51**, 1017, 1937.
2. E. K. Plyler, E. S. Barr, J. Chem. Phys., **6**, 316, 1938.
3. A. M. Buswell, R. C. Gore, W. H. Rodebush, J. Phys. Chem., 43, 1181, 1939.
4. A. M. Buswell, R. C. Gore, W. H. Rodebush, J. Phys. Chem., 45, 545, 1941.
5. T. N. Gautier, D. Williams, Phys. Rev., **56**, 616, 1939.
6. D. Williams, W. Millett, Phys. Rev., **66**, 6, 1944.
7. U. Liddel, J. chim. phys., 45, 82, 1948.
8. R. D. Waldron, J. Chem. Phys., **26**, 809, 1957.
9. М. О. Буланин, Оптика и спектроскопия, **2**, 557, 1957.
10. Д. Бернал, Р. Фаулер, Успехи физ. наук, **14**, 586, 1934.

STUDIES OF IONIC HYDRATION WITH THE AID OF INFRARED ABSORPTION SPECTRA

L. D. Scherba and *A. M. Sukhotin* *(Leningrad)*

Summary

The effect of $LiClO_4$, LiJ, NaJ, $Mg(ClO_4)_2$, MgJ_2, (*iso*-$C_5H_{11})_4NJ$ and butylquinolinium iodide on the infrared spectrum of water dissolved in small amounts in acetonitrile has been investigated. It has been found that in spectra of mineral salts solutions alongside valency bands of free dissolved water new bands appear ascribed to water molecules linked with cations. Quaternary ammonium salts of which the cations are known to have little inclination towards hydration do not cause this effect.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 11

ОБ АССОЦИАЦИИ ИОНОВ В РАСТВОРАХ

А. М. Сухотин

Ассоциация ионов под влиянием электростатических сил является бщим свойством ионных растворов. Наиболее плодотворно изучать закономерности ассоциации ионов на примере растворов в растворителях малой диэлектрической проницаемостью, где многие с ойства растворов рактически полностью определяются ионной ассоциацией. Всего отчетивее ионная ассоциация отражается на электропроводности растворов.

Совместно с З. Н. Тимофеевой нами была изучена зависимость электроproводности растворов NaJ в смесях этилового спирта с четыреххлористым углеродом (рис. 1). Аналогичные исследования растворов NaJ, LiJ, iBr, LiCl и (*изо*-$C_5H_{11})_4$NJ в смесях бутанола с гексаном были ыполнеы совместно с Е. М. Рыжковым (рис. 2—6). Цифры около кривых на тих рисунках показывают величину диэлектрической проницаемости астворителей.

Характер изменения электропроводности с концентрацией и диэлектрической проницаемостью растворителя во всех изученных случаях одинаков подобен картине, полученной Фуоссом и Краусом при изучении электропроводности растворов (*изо*-$C_5H_{11})_4NNO_3$ в смесях воды с диоксаном [1]. Полученные результаты еще раз подтверждают, что наличие минимума и максимума на изотермах проводимости следует считать нормальным общим свойством растворов с низкой диэлектрической проницаемостью, не аномалией. В области малых концентраций изотермы проводимости представляют собой прямые с наклоном, равным — $^1/_2$, что говорит приложимости в этой области закона разбавления Оствальда и дает возможность вычислять значения констант диссоциации ионных пар. Этот вопрос подробнее рассмотрен в статье Е. М. Рыжкова.

Для объяснения минимума на кривых λ — c обычно привлекается теория ионных тройников Фуосса и Крауса [2]. Никакими прямыми экспериментальными путями предположение о существовании ионных тройников не проверялось. Нам кажется, что вопрос о существовании ионных тройников может быть решен путем изучения чисел переноса ионов. Нами разработана методика измерения чисел переноса, пригодная для исследования растворов с высоким удельным сопротивлением. С ее помощью были измерены числа переноса ионов в 0,002 N и в 0,1 N LiBr в смеси 40% бутанола и 60% гексана (диэлектрическая проницаемость 4,77). Числа переноса катиона в этих растворах равны 0,453 и 0,461$\pm$0,014, соответственно. Разница между этими значениями лежит в пределах ошибок опыта. Выбранные концентрации растворов LiBr лежат по обе стороны от минимума на изотерме проводимости (рис. 4). Согласно теории Фуосса и Крауса, диссоциированная часть электролита в 0,1 N LiBr должна состоять почти исключительно из ионных тройников, в то время как в 0,002 N растворе существуют только простые ионы Li^+ и Br^-. Можно показать, что в этом случае измеренные числа переноса в обоих растворах должны значительно отличаться друг от друга. Совпадение их говорит, по-видимому, об отсутствии ионных тройников в 0,1 N LiBr. Такой вывод заставляет искать новое объяснение минимума на кривых λ — c. Нам кажется, что такое объяснение может быть дано без привлечения представлений об ионных тройниках.

Согласно выражению для термодинамической константы диссоциаций

($K_д$) степень диссоциации ионных пар (α) равна (при $\alpha \ll 1$)

$$\alpha = \frac{K_д^{1/2}}{c^{1/2} f_{\pm}}, \quad (1)$$

где $f_{\pm}$ — средний ионный коэффициент активности.

В области малых концентраций, где $f_{\pm} \approx 1$, изменение степени диссоциации практически полностью определяется изменением $c^{1/2}$. При возрастании концентрации $f_{\pm}$ уменьшается. Уравнение (1) показывает, что

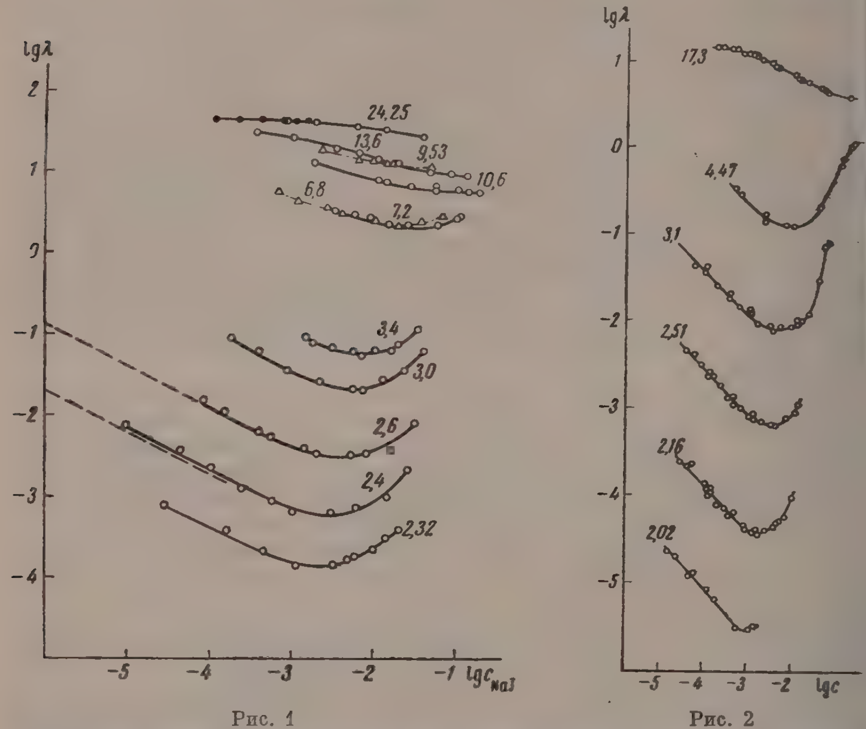


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Эквивалентная электропроводность растворов NaJ в смешанных растворителях C_2H_5OH — CCl_4: светлые кружки — наши данные, черные кружки — данные Баррака и Хартли и треугольники — H_2O — диоксан при 25°

Рис. 2. Эквивалентная электропроводность растворов NaJ в смесях бутанола с гексаном при 25°

из-за уменьшения $f_{\pm}$ степень диссоциации может пройти через минимум и начать возрастать с ростом концентрации. Ниже мы остановимся на причинах быстрого уменьшения $f_{\pm}$ с ростом c в растворах с малой диэлектрической проницаемостью.

Для многих растворов наблюдается резкий подъем изотерм проводимости в области средних концентраций. Измерение диэлектрической проницаемости этих растворов, проведенное совместно с Е. М. Рыжковым, показало, что в этой области концентраций диэлектрическая проницаемость быстро возрастает. Для одной из изученных систем это показано на рис. 7. Увеличение диэлектрической проницаемости раствора должно приводить к резкому возрастанию проводимости. В области концентрации, где изотермы сближаются, диэлектрическая проницаемость раствора определяется уже, главным образом, концентрацией соли, а не составом растворителя. Следует подчеркнуть, что в области минимума электропроводности влияние соли на диэлектрическую проницаемость раствора не существен-

о. Максимум на кривых λ — c вызывается увеличением вязкости растворов (рис. 7).

Определив степень диссоциации солей в изученных растворах из данных по электропроводности, мы рассчитали по уравнению (1) средние ионные коэффициенты активности $f_{\pm}$. Проверка показала, что первое и второе приближения теории Дебая — Гюккеля, так же как и приближение Гронвела, Ламера и Сэндведа, не могут служить для описания зависимости $f_{\pm}$ от ионной концентрации (αc).

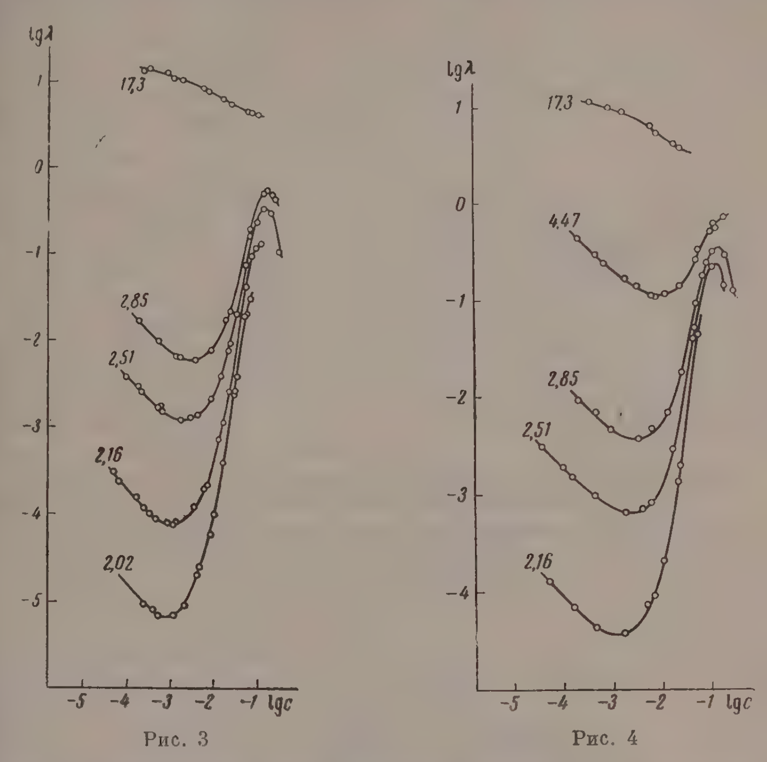


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Эквивалентная электропроводность растворов LiJ в смесях бутанола с гексаном при 25°

Рис. 4. Эквивалентная электропроводность растворов LiBr в смесях бутанола с гексаном при 25°

Более удовлетворительные результаты были получены при помощи теории Г. И. Микулина [3], которая опирается на те же исходные положения, что и теория Дебая — Гюккеля, но в значительной степени свободна от математических несовершенств последней.

На рис. 8 приведена зависимость $\lg f_{\pm}$ от $\sqrt{\alpha c}$ для растворов LiBr и HCl в смеси бутанола с гексаном (диэлектрическая проницаемость 4,77), рассчитанная по уравнению (1). Там же нанесены кривые, вычисленные по уравнению Г. И. Микулина [3], исходя из предположения, что расстояния максимального сближения ионов (a) в растворах LiBr и HCl равны соответственно 7,33 и 6,35 Å. Эти значения a разумны и близки к величинам, рассчитанным из констант диссоциации (см. статью Е. М. Рыжкова; там же приведены опытные данные для HCl).

Соответствие между опытной и теоретической зависимостью $\lg f_{\pm}$ от c подтверждает предположение об отсутствии ионных тройников в растворах и показывает, что теория Г. И. Микулина может с успехом применяться

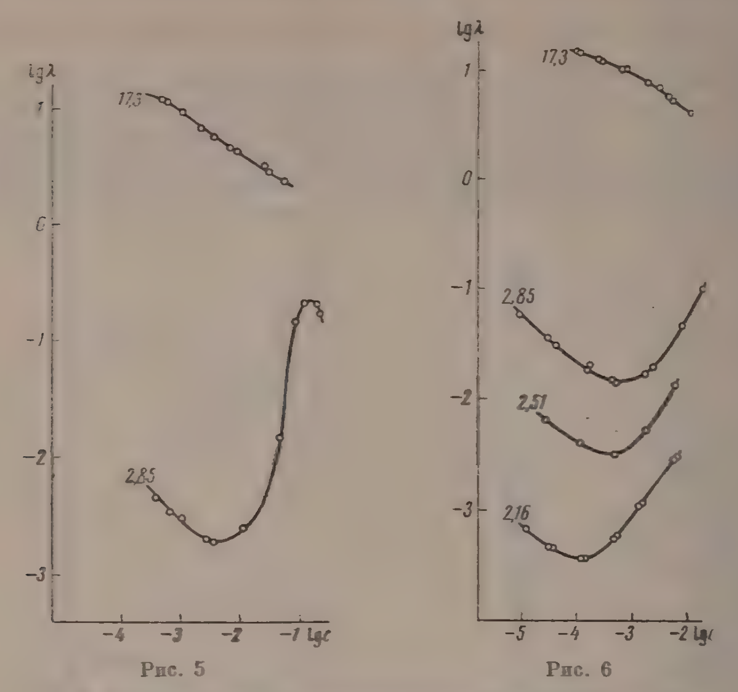


Рис. 5. Эквивалентная электропроводность растворов LiCl в смесях бутанола с гексаном при 25°

Рис. 6. Эквивалентная электропроводность растворов (*изо*-$C_5H_{11})_4NJ$ в смесях бутанола с гексаном при 25°

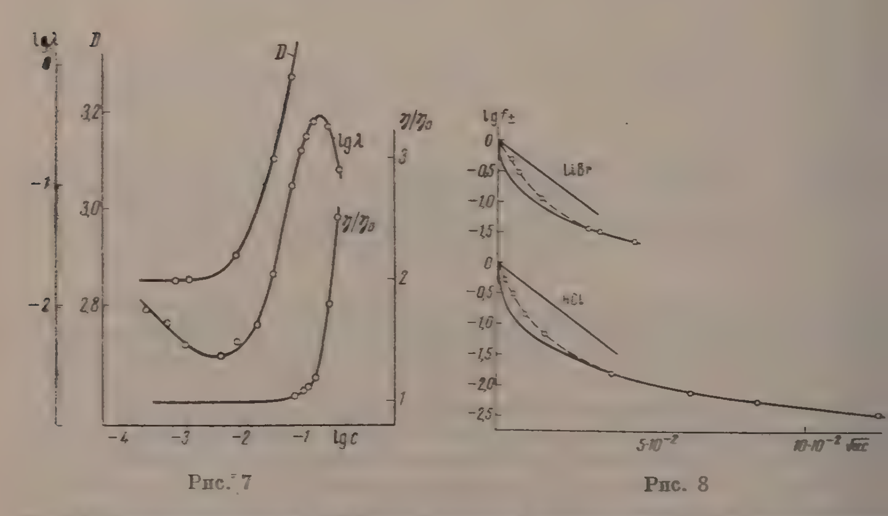


Рис. 7. Электропроводность (λ), диэлектрическая проницаемость (*D*) и относительная вязкость (η/η_0) растворов LiBr в смесях 25% бутанола и 75% гексана (диэлектрическая проницаемость 2,85), 25°

Рис. 8. Экспериментальная зависимость lg $f_\pm$ от ионной концентрации (пунктирные линии) и результаты расчета: прямые линии — по предельному закону Дебая-Гюккеля, а сплошные кривые — по формуле Г. И. Микулина, для растворов LiBr и HCl в смеси 40% бутанола + 60% гексана, 25°

.я описания свойств растворов с диэлектрической проницаемостью, близ
ой к четырем.

Для растворов с диэлектрической проницаемостью 3,4 теория Г. И. Ми-
лина приводит к значениям $a \approx 11 \div 18$ Å. При дальнейшем уменьшении
иэлектрической проницаемости значения a возрастают до $30 \div 40$ Å и
олее. При очень малых значениях диэлектрической проницаемости тео-
ия Дебая — Микулина требует значительно более интенсивных межион-
ых взаимодействий, чем это имеет место на самом деле. Согласно этой тео-
ии, концентрация противоположно заряженных ионов вблизи данного
она должна быть неосуществимо высокой. Поэтому учет собственного
бъема ионов по способу Айгена и Викке [4] или иным аналогичным путем
ля систем с низкой диэлектрической проницаемостью уже не является
точняющей поправкой, как в случае водных растворов, а превращается
необходимое условие построения теории.

Выводы

1. Проведено систематическое исследование электропроводности рас-
воров NaJ, LiJ, LiBr, LiCl и (*изо*-$C_5H_{11})_4NJ$ в смесях бутанола с гекса-
ом (д. п. 17,3—2,02) и NaJ в смесях этанола с четыреххлористым углеро-
ом (д. п. 24—2,32) в зависимости от концентрации солей и состава раство-
ителя. Кроме того, изучена вязкость, плотность и диэлектрическая про-
ицаемость перечисленных растворов в смесях бутанола с гексаном.

2. В области малых концентраций во всех случаях, равновесие между
онами и ионными парами описывается законом разведения Оствальда.

3. Если д. п. растворителя достаточно низка, на изотермах проводи-
иости всегда появляется минимум. Это явление объяснено уменьшением
онных коэффициентов активности.

Прежнее объяснение Фуосса и Крауса (теория ионных тройников) не
одтверждается нашими данными по числам переноса ионов.

4. Резкий подъем после минимума, наблюдаемый на многих изотер-
ах, связан с ростом д. п. раствора при увеличении концентрации соли.

5. Появление максимумов электропроводности при высокой концен-
рации вызвано возрастанием вязкости растворов.

6. Результаты расчетов, основанных на теории Г. И. Микулина [3],
общем согласуются с величинами средних ионных коэффициентов ак-
ивности, полученными из кондуктометрических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
2. R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933.
3. Г. И. Микулин, Укр. хим. ж., 21, 435, 1955.
4. E. Wicke, M. Eigen, Z. Elektrochem., 56, 551, 1952.

ON ASSOCIATION OF IONS IN SOLUTIONS

A. M. Sukhotin (Leningrad)

Summary

A systematic study has been made of the electroconductivity of solutions of NaJ, LiJ, LiBr, LiCl and (*iso*-$C_5H_{11})_4NJ$ in butanol-hexane mixtures (DC equal 17.3—2 02) and of NaJ in ethanol-carbon tetrachloride mixtures (DC equal 24—2.32) with respect to the salt concentration and solvent composition. In addition determinations were made of the viscosity, density and dielectric constants of the solutions in the butanol-hexane mixtures.

In all cases, in the region of low concentrations, ion and ionic pair equilibriumbey Ostwald's dilution law.

If the DC of the solvent is sufficiently low a minimum always appears on the conductivity isotherms. This effect is explained by a decrease in the ion activity coefficients. An earlier explanation by Fuoss and Krause (theory of ionic triplets) is not confirmed by our data on the transfer numbers of ions.

The sharp increase following the minimum, observed on many isotherms, is connected with growth in the DC of the solution with increase in concentration of the salt.

The appearance of electroconductivity maxima at high concentrations is due to increase in viscosity of the solutions.

The results of calculations based on G. I. Mikulin's theory (3) are in general in agreement with the values for the mean ion activity coefficients obtained from conductimetric data.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМОВ СОЛЬВАТНЫХ ОБОЛОЧЕК МОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ

А. М. Саржевский и А. Н. Севченко

Известно, что в конденсированной системе, особенно в растворе, молекула не может рассматриваться как изолированная. Она почти всегда образует комплекс с окружающими ее молекулами растворителя. При этом нужно отметить, что сольватация в растворах сильно влияет на спектрально-люминесцентные свойства растворенных молекул. Определение толщины слоя или объема сольватной оболочки растворителя, прилегающего к растворенной молекуле, имеет важное значение не только при исследовании оптических свойств, но и для развития учения о жидкости и познания многих вопросов кинетики растворов.

Мы не будем приводить обзора существующих методов определения сольватных оболочек (по диффузии, осмотическому давлению, вязкости, ультразвуку и ряд других), так как они хорошо известны и подробно описаны в литературе [2, 3].

Предлагаемый нами метод измерения объема сольватных оболочек основан на изучении анизотропии фотолюминесценции растворов. Если плоско-поляризованный световой поток направлен на кювету с раствором, то в результате анизотропии излучателя внутри отдельных люминесцирующих систем (молекул) излучение будет также плоско-поляризованным. Поляризация фотолюминесценции обусловлена тем, что растворенные молекулы имеют фиксированные оси, вдоль которых преимущественно расположены элементарные осцилляторы. Степень поляризации люминесценции растворов сильно зависит не только от положения поглощающих и излучающих осцилляторов, но и от вязкости среды. Молекула, излучающая поляризованную люминесценцию, за время возбужденного состояния может повернуться вследствие броуновского вращательного движения на некоторый угол. Направление ротации в растворах различно у разных молекул и обусловлено статистическим законом. Степень поляризации будет тем больше, чем больше вязкость среды.

В соответствии с теорией, развитой Смолуховским и Эйнштейном, сферическая молекула объема V поворачивается в жидкости с вязкостью η за короткое время Δt на $\Delta\varphi$. Средняя величина угла поворота определяется равенством:

$$\overline{\Delta\varphi^2} = \frac{1}{3}\frac{RT}{\eta V}\Delta t. \qquad (1)$$

Заменив в этом равенстве Δt временем средней длительности свечения в возбужденном состоянии τ, можно при его помощи получить соотношение для степени поляризации в зависимости от вязкости, температуры, объема молекулы и других молекулярных параметров. Впервые это соотношение было предложено В. Л. Левшиным [4], а затем Ф. Перреном. В наиболее простом виде эта связь выражается формулой:

$$\frac{1}{P} - \frac{1}{P_0} = \left(\frac{1}{P_0} - \frac{1}{3}\right)\tau\,\frac{B}{B_0}\,\frac{kT}{\eta V}, \qquad (2)$$

е P — измеряемая степень поляризации люминесценции; P_0— предельня степень поляризации, т. е. поляризация при $\eta \to \infty$; T — температура створа в абсолютной системе; V — объем растворенной молекулы вместно с сольватной оболочкой; B_0 и B — квантовый выход люминеснции в отсутствие и при наличии процесса тушения; τ — длительсть возбужденного состояния.

Формула (2) линейно связывает $1/P$ и T/η, причем при T = const прямая ресекает ось ординат в точке $P = P_0$. Как показывает опыт, квантовый ıход люминесценции для многих красителей не зависит от вязкости, гда в формуле (2) отношение $B/B_0 = 1$.

Формула Левшина — Перрена может быть применена как новый метод сперимептального определения объема сольватпой оболочки, тем более, о длительность возбужденного состояния τ сейчас точно измеряется при мощи флуорометров [5].

Вязкость η, входящая в формулу (2), есть молекулярная вязкость. На ыте обычными вискозиметрическими методами мы измеряем молярную зкость, т. е. вязкость, имеющую смысл только для внутреннего трения оев жидкости: Эйнштейн распространил понятие вязкости и на случай ижения в жидкости отдельных молекул, предположив, что частицы имет сферическую форму. Многочисленные опытные данные показывают, что авнения броуновского движения, составляемые на основе классических дродинамических уравнений для достаточно больших частиц идеальной идкости, оказываются применимыми к объектам, размеры которых соизримы или лишь немного превосходят размеры частиц, образующих зкую среду. Флуоресценция растворов является именно такой областью именения гидродинамических формул к молекулярным явлениям. Как ıло показано рядом авторов, абсолютное значение молекулярных и ответствующей молярной вязкости совпадают [6, 7].

Для проверки предлагаемого метода были исследованы флуоресцеин, дамин В и хлорофилл, молекулярные объемы которых известны из лиратурных данных. Маринеско [1] диффузионным методом получил слеующие данные для этих веществ: флуоресцеин в глицерине 480—500 *см*^{3}, дамин В в глицерине 520 *см*^{3}, хлорофилл в касторовом масле 2600 Å^3. аши измерения этих веществ в тех же растворителях дали следующие ачения: флуоресцеин — 490 *см*^{3}, родамин В — 508 *см*^{3}, хлорофилл — 500 Å^3.

В качестве исследуемых объектов нами были взяты производные фталмида *.

В табл. 1 собраны измеренные значения τ и P_0 для различных растворилей и разных производных фталимида. Анализ табличных данных свиетельствует о сильной зависимости τ и P_0 от химической природы растворителя.

В табл. 2 приведены данные граммолекулярных объемов ряда произодных фталимида в твердом состоянии, рассчитанные, исходя из межатомых расстояний, а также значения граммолекулярных объемов тех же моекул красителей в различных растворителях и их смесях, полученные писанным методом.

Анализ табличных данных свидетельствует, что объем в твердом состояии значительно меньше объема молекулы в растворе. Относительно мале увеличение молекулярного объема для некоторых фталимидов в глиерине, этиленгликоле, циклогексаноле, по-видимому, объясняется тем, го вокруг молекулы фталимида образуется мономолекулярный слой расворителя.

---

* Все исследованные производные фталимида были синтезированы и любезно редоставлены в наше распоряжение В. В. Зелинским, за что авторы приносят ему скреннюю благодарность.

Таблица

Длительность возбужденного состояния $\tau \cdot 10^{-9}$ в разных растворителях и преде ная поляризация P_0, %

Вещество	Растворитель: Этиленгликоль	Растворитель: Циклогексанол	Глицерин	Изобутиловый спирт	Изоамиловый спирт	Водноглицер. раствор	Метил. глиц. раствор	Этил. глицерин. раствор	Изобутил. глиц. раствор	
3-Диметиламино-6-аминофталимид	9,7	10,6	9,4	7,4	10,1	10,6	10,4	9,7	9,2	39
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	12,2	10,4	11,6	11,7	11,0	11,8	12,2	11,8	11,6	39
3,6-Диамино-N-метилфталимид	14,0	13,0	10,3	12,2	12,3	12,2	12,2	11,5	11,3	36
3-Окси-N-метилофталимид	11,7	9,0	7,5	8,3	6,2	13,0	11,3	12,4	9,6	35
3-Аминофталимид	13,5	15,0	13,6	14,2	15,0	13,0	14,3	14,8	14,6	32
3-Монометиламинофталимид	6,6	9,5	4,0	7,7	9,5	3,2	4,1	4,4	4,8	40
3-Амино-N-метилфталимид	14,2	15,7	14,0	15,5	14,8	13,8	15,6	15,6	15,5	35
3-Ацетиламино-N-метилфталимид	3,9	4,6	4,0	3,3	4,6	4,5	4,0	4,0	3,8	39
4-Аминофталимид	8,2	12,6	4,6	10,3	12,7	3,6	4,9	5,1	5,9	39
4-Формиламино-N-метилфталимид	18,7	15,7	18,7	16,5	17,0	18,3	17,9	18,2	18,5	32
4-Амино-N-метилфталимид	8,9	12,3	4,3	9,8	12,1	2,6	4,5	4,7	5,6	40

Таблица 2

Молекулярные объемы фталимидов в различных растворителях и их смесях $V_э$, с

Вещество	Растворитель: Этилгликоль	Растворитель: Циклогексанол	Глицерин	Изобутилов. спирт	Изоамиловый спирт	Водноглиц. раствор	Метилглиц. раствор	Этилглиц. раствор	Изобглиц. раствор	$V_э$ в твердом
3-Диметиламино-6-аминофталимид	765	161	269	414	572	993	653	438	346	70
3,6-Диацетиламино-N-метилфталимид	182	86	157	334	281	253	145	139	91	76
3,6-Диамино-N-метилфталимид	343	159	83	340	307	191	124	95	79	66
3-Окси-N-метилфталимид	183	96	93	210	221	142	138	117	111	59
3-Аминофталимид	281	235	78	261	146	125	122	120	151	60
3-Монометиламинофталимид	110	120	78	189	143	131	110	86	117	64
3-Амино-N-метилфталимид	204	216	83	—	236	138	142	133	136	64
3-Ацетиламино-N-метилфталимид	126	123	170	—	146	143	90	83	81	69
4-Аминофталимид	331	316	109	977	511	290	201	198	247	60
4-Формиламино-N-метилфталимид	354	221	259	—	—	266	260	259	249	69
4-Амино-N-метилфталимид	281	330	121	920	356	211	206	132	163	64

Предлагаемый люминесцентный метод определения размеров сольватх оболочек позволяет с достаточной точностью вычислять не только ьемы сольватных оболочек, но и количество молекул растворителя, разующих сольватную оболочку.

Выводы

Предложен метод измерения сольватных оболочек, основанный на изуии анизотропии фотолюминесценции растворов.

Метод применен к исследованию растворов фталимидов.

Академия наук БССР
Институт физики
Минск

ЛИТЕРАТУРА

N. S. Marinesco, J. Chim. Phys., 572, 1927.
А. Думанский, Лиофильность дисперсных систем. Воронеж, 1940.
А. Пасынский, Коллоидн. ж., 8, 53, 1946.
В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. ГИТТЛ, 1951.
А. М. Бонч-Бруевич, В. А. Молчанов, В. И. Широков. Изв. АН СССР, сер. физ., **20**, 596, 1956.
С. И. Вавилов, Соч., т. **2**, ст. 1.
А. Н. Севченко, Тр. Гос. оптич. ин-та, **15**, 65, 1941.

LUMINESCENCE METHOD OF DETERMINING THE SOLVATE ENVELOPES OF MOLECULES IN SOLUTIONS

A. M. Sarzhevskiĭ* and *A. N. Sevchenko* *(Minsk)

Summary

A method has been proposed for measuring the solvate sheaths of molecules based n measuring the photoluminescence anisotropy of the solutions. The method has been pplied to a study of phthalimide solutions.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НЕВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

Е. М. Рыжков и А. М. Сухотин

А. М. Сухотиным исследовалась электропроводность ряда солей в ср дах с низкой диэлектрической проницаемостью. Представляет интерес из чение электролитов другого типа, а именно: одноосновных кислот, типи ным представителем которых является хлористый водород.

При изучении электропроводности HCl в смесях бутанола с гексан (рис. 1) применялась методика, несколько отличная от обычной. Отлич заключалось в том, что разбавление растворов производилось не смес бутанола с гексаном определенного состава, а только одним из компоне тов смешанного растворителя. Основным преимуществом этого приема я ляется то, что, проведя измерения электропроводности во всех област концентрации HCl, мы имеем возможность рассчитать изотерму электр проводности для любого соотношения компонентов растворителя.

Сравнение изотерм электропроводности HCl в смешанных раствор телях с соответствующими изотермами для солей показывает, что характ этих кривых одинаков для электролитов различного типа. В области м лых концентраций изотермы электропроводности представляют соб прямые с наклоном — $^1/_2$, что неоднократно наблюдалось и раньше. С ществование этого наклона говорит о возможности применения зако разбавления Оствальда для расчета $K_{\text{дисс}}$. Действительно, если $K_{\text{дисс}}$ $= \alpha^2 c (\alpha \ll 1)$, то $\lg (\lambda/\lambda_0) = {}^1/_2 \lg K_{\text{дисс}} - {}^1/_2 \lg c$ или $\lg \lambda = {}^1/_2 \lg \lambda^2_0 K_{\text{дисс}}$ $- {}^1/_2 \lg c$.

Проверка применимости уравнений (1) и (2) для растворов электролитов в смесях $н\text{-}C_4H_9OH + н\text{-}C_6H_{14}$, 25°

Электролит	% $н\text{-}C_4H_9OH$	D	$K_{\text{дисс}}$	a, Å ур-ние (1)	r_0, Å ур-ние (2)
HCl	10,0	2,08	$4{,}0 \cdot 10^{-19}$	5,90*	5,9
	12,65	2,16	$5{,}9 \cdot 10^{-18}$	6,06	6,0
	25,0	2,85	$3{,}0 \cdot 10^{-13}$	6,23	6,2
	40,0	4,77	$1{,}72 \cdot 10^{-9}$	5,09	5,0
	70,0	10,1	$1{,}41 \cdot 10^{-5}$	3,93	3,7
	100	17,3	$5{,}4 \cdot 10^{-3}$	6,63	3,7
NaJ	7,0	2,02	$4{,}50 \cdot 10^{-19}$	6,11	6,10
	12,65	2,16	$1{,}08 \cdot 10^{-16}$	6,55	6,52
	20,0	2,51	$5{,}20 \cdot 10^{-14}$	6,74	6,69
	40,0	4,77	$7{,}60 \cdot 10^{-9}$	5,52	5,42
LiJ	7,0	2,02	$1{,}44 \cdot 10^{-19}$	6,29	6,26
	12,65	2,16	$2{,}70 \cdot 10^{-16}$	6,73	6,69
	20,0	2,51	$1{,}17 \cdot 10^{-13}$	6,94	6,88
	25,0	2,85	$4{,}80 \cdot 10^{-12}$	6,95	6,87
LiBr	12,65	2,16	$6{,}90 \cdot 10^{-17}$	6,46	6,44
	20,0	2,51	$3{,}58 \cdot 10^{-14}$	6,65	6,60
	25,0	2,85	$2{,}25 \cdot 10^{-12}$	6,74	6,67
	40,0	4,77	$9{,}35 \cdot 10^{-9}$	5,59	5,47
изо-Am_4NJ	12,65	2,16	$2{,}90 \cdot 10^{-16}$	6,74	6,72
	20,0	2,51	$7{,}35 \cdot 10^{-14}$	6,82	6,77
	25,0	2,85	$2{,}75 \cdot 10^{-12}$	6,79	6,72

Примечание: Данные этого столбца внесены автором при корректуре.

Используя закон разбавления Оствальда, мы рассчитали $K_{дисс}$ HCl смесях различного состава (от 70 до 10% бутанола) в интервале значений иэлектрической проницаемости от 10,1 до 2,08. Результаты этих расчетов риредены в таблице.

Изучение электропроводности различных электролитов в неводных астворителях проводилось и раньше, однако систематическое исследование проводимости в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости на примере одного и того же смешанного растворителя было

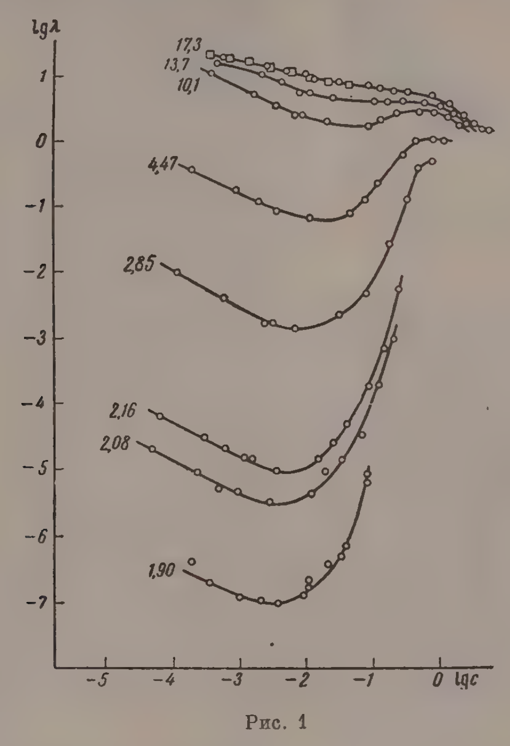


Рис. 1

проведено только Фуоссом и Краусом в их известной работе по определению электропроводности растворов азотнокислого тетраизоамиламмония в водно-диоксановых смесях [1].

Для объяснения зависимости $K_{дисс}$ от диэлектрической проницаемости (D) Фуосс и Краус использовали теорию ассоциации ионов Бьеруума [2]:

$$K^{-1}_{дисс} = \frac{4\pi N}{1000}\left(\frac{\varepsilon^2}{DkT}\right)^3 Q(b); \quad b = \frac{\varepsilon^2}{DakT}, \tag{1}$$

где a — межионное расстояние в ионной паре.

Фуосс и Краус показали [3], что теория Бьеррума может служить для описания зависимости $K_{дисс}$ от D. Однако эта теория, как указывает сам Бьеррум, опирается на допущения, не имеющие физического обоснования.

А. М. Сухотиным [4] был предложен новый путь теоретического вычисления $K_{дисс}$ ионных пар в растворах с различной диэлектрической проницаемостью, основанный на использовании закона Кулона и статистического выражения для констант равновесия. Окончательное выражение зависимости $K_{дисс}$ от D имеет следующий вид:

$$K_{дисс} = \frac{10^3\varepsilon^7}{N}\left(\frac{n-1}{32\pi^3 r_0^7 DkT}\right)^{1/2} e^{-\varepsilon^2/r_0 DkT}, \tag{2}$$

где r_0 — межионное расстояние в ионной паре; n — показатель степени в выражении для борновского потенциала отталкивания ионов, близкий к десяти.

Мы видим известное преимущество в том, что вывод этой зависимости основан на совершенно ясных физических допущениях. Они сводятся, во-первых, к тому, что работа диссоциации ионной пары тратится в первом приближении только на преодоление сил кулоновского взаимодействия ионов; во-вторых, сила взаимодействия ионов, даже в самой ионной паре, пропорциональна $1/D$.

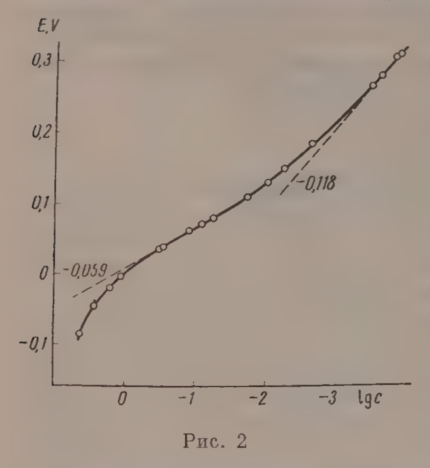


Рис. 2

Для сравнения этих двух теорий нами были произведены расчеты межионных расстояний по уравнениям (1) и (2) как для HCl, так и для ряда солей. Результаты расчетов, которые приведены в таблице, показали, что обе эти теории удовлетворительно описывают зависимость $K_{\text{дисс}}$ от D. Важно подчеркнуть при этом, что результаты этих расчетов для HCl существенно не отличаются от результатов, полученных для солей. Это говорит о том, что ионы H^+ и Cl^- находятся в равновесии не с ковалентными молекулами HCl, а с ионными парами, т. е., что большая часть растворенной HCl находится в виде ионных пар.

Рассчитать $K_{\text{дисс}}$ HCl в чистом бутаноле только из данных по электропроводности невозможно. Закон разбавления Оствальда в этом случае неприменим, а известный метод Фуосса и Крауса [5], часто используемый для оценки $K_{\text{дисс}}$ электролитов в средах со значительной диэлектрической проницаемостью, в случае такого малополярного растворителя, как бутанол, не следует использовать, так как он основан на использовании первого приближения теории Дебая и Гюккеля для расчета средних ионных коэффициентов активности $f_{\pm}$.

Не зная $K_{\text{дисс}}$, мы не можем рассчитать $f_{\pm}$ из уравнения термодинамической константы диссоциации:

$$K_{\text{дисс}} = \frac{\alpha^2 c f_{\pm}^2}{(1-\alpha) f_{\text{HCl}}}, \tag{3}$$

так как это мы делали для систем с более низким значением D. Поэтому нами была предпринята попытка рассчитать $K_{\text{дисс}}$ HCl в чистом бутаноле, используя несколько иной путь.

Для этого была изучена зависимость э. д. с. (E) цепи: Pt (H_2) | HCl в бутаноле | AgCl—Ag от концентрации HCl в бутаноле (рис. 2). Взяв за основу выражение (3), можно показать, что э. д. с. такой цепи описывается двумя тождественными уравнениями:

$$E = E^{0\prime} - \frac{RT}{F} \ln c - \frac{RT}{F} \ln (1-\alpha) f_{\text{HCl}}; \tag{4}$$

$$E = E^{0\prime\prime} - 2\frac{RT}{F} \ln c - 2\frac{RT}{F} \ln \alpha f_{\pm}. \tag{5}$$

При помощи значений $E^{0\prime}$ и $E^{0\prime\prime}$ можно рассчитать $K_{\text{дисс}}$ по уравнению

$$\lg K_{\text{дисс}} = \frac{E^{0\prime\prime} - E^{0\prime}}{0{,}059}. \tag{6}$$

Рассмотрим уравнение (5). В том случае, когда $\alpha \approx 1$ и $f_\pm \approx 1$, зависи-
сть E от $\lg c$ должна представлять собой прямую с наклоном — 0,118.
сперимент в области малых концентраций дает именно этот наклон.
страполируя на $\lg c = 0$, мы получим $E^{0''}$.

В области средних концентраций экспериментальная зависимость
— $\lg c$ представляет собой прямую с наклоном — 0,059. Этот наклон
жет иметь место в том случае, когда
пень диссоциации очень мало изменя-
ся с изменением концентрации HCl, а
$_{\text{Cl}} \approx 1$ [см. уравнение (4)]. Таким обра-
м, для того чтобы оценить величину $E^{0'}$,
обходимо рассчитать α. Из имеющихся
нашем распоряжении данных по прово-
мости HCl в бутаноле, используя теорию
ектропроводности Онзагера и способ
счета α, предложенный Шидловским [6],
оценили значение α. Полученную та-
м образом α подставляем в уравнение (4)
рассчитываем $E^{0'}$. Подставляя в уравнение
) полученные значения $E^{0'}$ и $E^{0''}$, мы рас-
итали $K_{\text{дисс}}$ HCl в бутаноле (см. таблицу). Используя уравнения (4) и (5)
зная $E^{0'}$ и $E^{0''}$, можно рассчитать $f_\pm$ в области концентраций, где $f_{\text{HCl}} = 1$.
зультаты вычислений приведены на рис. 3. На этом же рисунке при-
дена прямая, отвечающая предельному закону Дебая и Гюккеля, и
зультаты расчета по формулам второго приближения этой теории (сред-
й ионный диаметр принят равным 6,8 Å). Из графика видно, что оба
иближения теории Дебая и Гюккеля не описывают экспериментальной
висимости. Это не вызывает удивления, так как диэлектрическая пос-
янная нашей системы достаточно мала. Кривая E — $\lg c$, начиная при-
рно от 0,5 M, отклоняется вниз. Это, по-видимому, происходит за счет
менения коэффициента активности недиссоциированных молекул HCl.
ак показывает опыт, упругость пара HCl над концентрированными рас-
орами быстро возрастает с ростом концентрации, что свидетельст-
ет об увеличении f_{HCl}. Ориентировочная оценка значения f_{HCl} показала,
о коэффициент активности недиссоциированной части в растворе с кон-
нтрацией 4,15 M достигает значения шесть.

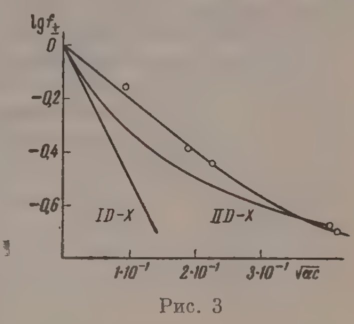


Рис. 3

Выводы

1. Изучена электропроводность растворов HCl в смесях бутанола с
ксаном и э. д. с. элемента Pt(H_2)|/HCl в бутаноле/|AgCl—Ag.

2. Из данных по электропроводности вычислены константы диссоциа-
и хлористого водорода и ряда 1—1-валентных солей в смесях бутанола
гексаном. Зависимость констант диссоциации от диэлектрической про-
цаемости растворителя может быть удовлетворительно описана теоре-
ческими уравнениями Бьеррума [2] и А. М. Сухотина [4].

3. Путем сочетания кондуктометрических и потенциометрических
нных найдена константа диссоциации и средние ионные коэффициенты
тивности HCl в бутаноле при 25°.

ЛИТЕРАТУРА

R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 21, 1933.
N. Bjerrum, Det. Kgl. Danske Vid. Selskab Mat.-fys. Medd., 7, 3, 1926.
R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 2387, 1933.
А. М. Сухотин, Ж. физ. химии, **31**, 792, 1957.
R. Fuoss, Ch. Kraus, J. Amer. Chem. Soc., 55, 476, 1933; R. Fuoss, J. Amer. Chem. Soc., **57**, 488, 1935; Trans. Faraday Soc., **32**, 594, 1936.
T. Shedlovsky, J. Franklin Inst., **225**, 739, 1938.

ELECTROCHEMICAL INVESTIGATION OF NON-AQUEOUS HYDROGEN CHLORIDE SOLUTIONS

E. M. Ryzhkov* and *A. M. Sukhotin* *(Leningrad)

Summary

The electroconductivity of HCl solutions in butanol-hexane mixtures has been me sured and the emf determined of the cell Pt (H_2) | HCl (in butanol) | AgCl — Ag.

From the electroconductivity data the dissociation constants of HCl and a numb of 1 — 1 valent salts in butanol-hexane mixtures have been calculated. The depe dence of the dissociation constant upon the dielectric constant may be satisfactorily scribed by the theoretical equations of Bjerrum (2) and Sukhotin (4).

By combining the conductimetric and potenticmetric data the dissociation const and mean ion coefficients of activity of HCl in butanol at 25° C have been found.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 11

ЭФФЕКТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАСЫЩЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ В ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ

Г. И. Микулин

Теория растворов Дебая—Гюккеля учитывает лишь силы взаимодей-ствия между ионами и не принимает во внимание поляризацию молекул растворителя и сольватацию ионов. Нами развита теория, учитывающая уменьшение диэлектрической постоянной растворителя вблизи от иона, и дана оценка реального значения такой поправки к теории Дебая—Гюк-келя.

В основе теории оставлено представление о растворителе, как о непрерывной изотропной среде, так как использование модельных представлений пока еще неосуществимо. Мы принимаем, что диэлектрическая постоянная молекул растворителя ε в окрестностях иона не является постоянной, а изменяется по некоторой непрерывной кривой $\varepsilon = f(E)$ в зависимости от напряженности электрического поля (E) в соответствующей точке.

В основу нашей теории для бинарных симметричных электролитов положено уравнение

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(\varepsilon\frac{d\psi}{dr}\right) = -8\pi nze\,\mathrm{sh}\,\frac{ze\psi}{kT}, \qquad (1)$$

вытекающее из уравнения Максвелла и формулы Больцмана и являющееся обобщением теории Дебая—Гюккеля на случай переменной ε при сохранении неизменными других исходных положений этой теории. Уравнение (1) отличается от уравнения Дебая—Гюккеля тем, что диэлектрическая постоянная находится в левой части уравнения под знаком дифференциала. Пограничное условие на границе «ионного шара» принимает следующий вид

$$\left(-\varepsilon\frac{d\psi}{dr}\right)_a = \frac{\bar{z}e}{a^2}. \qquad (2)$$

Уравнение (1) не удовлетворяет требованию «самосогласованности» [1], однако мы считаем, что это требование не является обоснованным, если учесть, что в ходе решения задачи та часть энергии поляризации растворителя, которая соответствует энергии иона, «размазанного» в виде «ионной атмосферы», отбрасывается, а часть, соответствующая энергии «центрального» иона, удваивается. Подтверждением последнего является то, что «несамосогласованное» решение Гронвола, Ла Мера и Сэндвед дает значительно лучшие результаты, чем «самосогласованное» решение Дебая—Гюккеля.

Для решения уравнения (1) нами предложен [2] новый метод, основанный на замене гиперболического синуса несколько иной функцией, весьма мало от него отличающейся, с таким расчетом, чтобы решение уравнения приняло вид:

$$\psi = A\,\frac{\exp\{-(\varkappa + B\psi)(r-a)\}}{\varepsilon_\psi r}, \qquad (3)$$

отличающийся от соответствующей формулы классической теории тем что в показателе в качестве коэффициента при $r-a$ стоит не характеристическая величина $\varkappa$ Дебая—Гюккеля, а линейная функция потенциала $\varkappa + B\psi$. Такой приближенный способ решения уравнения (1) дает, как показало специальное исследование, ошибку не более 1%.

Величины A и B — постоянные, определяемые из предельных условий при $r = a$; величина ε_ψ — это «интегральная» диэлектрическая постоянная, являющаяся непрерывной функцией от E и определяемая таким образом, чтобы формула для электрического потенциала поля центрального иона (в отсутствие ионной атмосферы) в неоднородно-поляризованной среде:

$$\psi = \frac{ze}{\varepsilon_\psi r} \tag{4}$$

имела формальную аналогию с соответствующей формулой для однородно-поляризованной среды.

Если для упрощения формул ввести в рассмотрение безразмерные параметры α, β и θ согласно следующим определениям:

$$\alpha = \frac{z^2e^2}{\varepsilon_\psi akT}; \quad \beta = 8\pi na^3; \quad \theta = \frac{\varepsilon_\psi a\psi}{ze}, \tag{5}$$

то численное значение потенциала ψ_a на границе «ионного шара» находится из уравнения

$$(K_1 + K_2\theta)\,\beta\theta\,\mathrm{sh}\,(\alpha\theta) + K_3\beta^2\theta^2\,\mathrm{sh}^2\,(\alpha\theta) - K_4\,\alpha\beta\theta\,\mathrm{ch}\,(\alpha\theta) - \\ - (K_5 - K_6\theta + K_7\theta^2) + K_8\theta\sqrt{\alpha\beta} = 0, \tag{6}$$

где восемь коэффициентов K зависят только от ze/a^2 и вычисляются при помощи кривой $\varepsilon = f(E)$.

Соответствующая энергия заряжения иона для заданных значений «ионного диаметра» и концентрации раствора определяется как энергия поляризации растворителя путем численного интегрирования.

С целью применения нашей теории к водным растворам электролитов были рассмотрены различные теоретические формулы $\varepsilon = f(E)$ для воды. согласно теориям поляризации диэлектриков Онзагера, Кирквуда, Дебая и др. Сопоставление расчетных и опытных значений для ε при насыщении и для относительного уменьшения ε в сильном электрическом поле показало, что практически наилучшей является теория Онзагера (рис. 1, кривая *1*) в интерпретации Оделевского [3]. Для того чтобы судить о том, какое влияние на результаты расчетов оказывает характер кривой $\varepsilon = f(E)$, использована также кривая (рис. 1, кривая *2*), соответствующая старой теории поляризации Дебая.

В теории концентрированных растворов электролитов удобно пользоваться не коэффициентами активности, а «избыточным» термодинамическим потенциалом раствора $Z_{\text{изб}}$, представляющим собой разность между значениями Z для реального и идеального раствора. Применяя наш метод решения уравнения (1), можно построить кривые:

$$-\frac{Z_{\text{изб}}}{NkT} = f(C) \tag{7}$$

для различных «ионных диаметров» и различных вариантов функциональной зависимости диэлектрической постоянной воды от напряженности электрического поля. Сопоставление этих кривых с опытными данными оказывается возможным лишь для тех электролитов, ионы которых в водном растворе не ассоциированы и не образуют жидких гидратов определенного химического состава (т. е. таких гидратов, которые должны считаться самостоятельными «термостатическими индивидуумами» [4]).

числу таких ионов мы относим [5] ионы K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^+, NO_3^-, $H_2PO_4^-$ некоторые другие.

На рис. 2 построены кривые для $a = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ *см* при 25°, вычисленые по формулам Гронвола, Ла Мера и Сэндвед (кривая *1*) и на основе на-ей теории, для двух вариантов теории поляризации воды — старой еории Дебая (кривая *2*) и теории Онзагера (кривая *3*). Там же нанесена о опытным данным для водного раствора $AgNO_3$ при 25° прямая *4*, почти эвпадающая с соответствующими прямыми для KNO_3, $RbNO_3$ и $CsNO_3$.

Ни одна из теоретических кривых не совпадает с опытными данными, днако сдвиг кривой *3* по отношению к кривой *1*, связанный с учетом иэлектрического насыщения воды вблизи т иона, направлен в надлежащую сторову. Можно полагать, что истинная кривая $= f(E)$ лежит где-то посредине между ривыми *1* и *2* рис. 1. Если бы мы приняли основу расчетов такую кривую поляриации, то теоретическая и эксперимен-

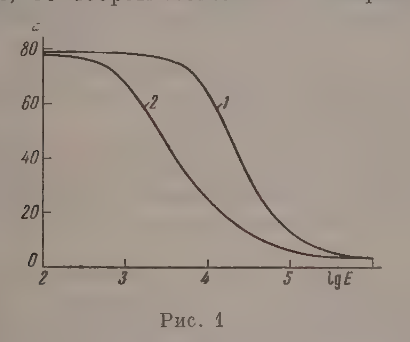


Рис. 1

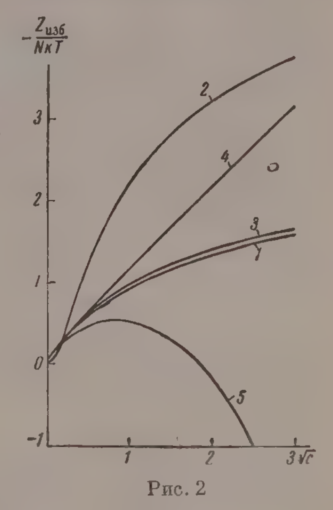


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость диэлектрической постоянной воды от напряженности электрического поля для различных теорий поляризации: *1* — теория Онзагера-Оделевского; *2*— старая теория Дебая

Рис. 2. Сопоставление теоретических и экспериментальной кривой $-Z_{изб}/NkT = f(\sqrt{c})$ для водного раствора $AgNO_3$ при 25°: *1* — по теории Дебая — Гюккеля; *2* — с учетом диэлектрического насыщения воды по формуле Дебая; *3* — то же по формуле Онзагера-Оделевского; *4* — по опытным данным для $AgNO_3$; *5* — по опытным данным для $LiCl$

тальная кривые на рис. 2 могли бы совпасть. Это позволяет нам считать, что электростатическое взаимодействие между ионами и поляризация молекул воды являются основным фактором, определяющим, наряду с химической гидратацией, зависимость термодинамических свойств концентрированных растворов сильных электролитов от концентрации раствора.

Эффект химической гидратации, приводящей к уменьшению числа «свободных» молекул воды [5], выражается в том, что экспериментальная кривая для растворов таких солей, как, например, $LiCl$ (рис. 2, кривая *5*), имеет загиб вниз, который не может иметь места на теоретической кривой ни при какой форме исходной кривой $\varepsilon = f(E)$.

Так как ход теоретической кривой на рис. 2 существенно зависит от принятой в основу расчета функции $\varepsilon = f(E)$, то следует считать неполноценными все те теории растворов, в которых используется постоянное макроскопическое значение ε и не учитывается ее уменьшение вблизи от иона. Неполноценными являются также и те теории, которые не принимают во внимание химическую гидратацию.

Необходимо создание, на базе модельных представлений о структуре раствора, такой физической теории концентрированных растворов силь-

ных электролитов, которая бы подтвердила теоретическую справедливость эмпирической формулы:

$$-\frac{Z_{\text{физ}}}{NkT} = a + b\sqrt{C}, \quad (8)$$

и выявила бы теоретическую зависимость постоянных a и b от водных ионных радиусов и заряда ионов.

Выводы

1. Развита электростатическая теория растворов электролитов, учитывающая уменьшение диэлектрической постоянной растворителя в электрическом поле вблизи от иона и дана оценка реального значения такой поправки к теории Дебая—Гюккеля.

2. Показано, что теоретические кривые зависимости термодинамического потенциала раствора от концентрации, выведенные на основе электростатических теорий растворов, можно сопоставлять с опытными данными для водных растворов лишь таких электролитов (например KNO_3, $AgNO_3$ и др.), ионы которых не образуют жидких гидратов определенного стехиометрического состава.

3. Построены и сопоставлены теоретические и экспериментальная кривые зависимости «избыточного» термодинамического потенциала водных растворов $AgNO_3$ при 25° от концентрации раствора.

4. Установлено, что для тех электролитов, ионы которых не образуют жидких гидратов, электростатическое взаимодействие между ионами и поляризация молекул воды являются основным фактором, определяющим зависимость термодинамических свойств концентрированных растворов от концентрации.

5. Найдено, что ход теоретической кривой очень существенно зависит от принятой в основу расчета функциональной зависимости $\varepsilon = f(E)$ для уменьшения диэлектрической постоянной воды в сильном электрическом поле. Кривая, построенная по экспериментальным данным, проходит где-то посредине между кривыми, отвечающими теории поляризации Онзагера и старой теории Дебая.

6. При построении общей теории концентрированных водных растворов сильных электролитов обязательно необходимо учитывать как поляризацию молекул воды вблизи от иона, так и химическую гидратацию ионов. Теории растворов, игнорирующие оба эти фактора или один из них, являются неполноценными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, ИИЛ, М., 1949, стр. 403.
2. Г. И. Микулин, Укр. хим. ж., **21**, 435, 1955; **22**, 295, 1956; Труды Н.-и. ин-та основн. химии, **12**, 5, 1959.
3. В. И. Оделевский, Докл. АН СССР, **69**, 349, 1949.
4. И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. 1, Общая термостатика, ОНТИ, М., 1936, стр. 294.
5. Г. И. Микулин, Укр. хим. ж., **20**, 602, 1954.

THE EFFECT OF DIELECTRIC SATURATION OF THE SOLVENT IN THE ELECTROSTATIC THEORY OF SOLUTIONS

G. I. Mikulin (*Kharkov*)

Summary

An electrostatic theory of electrolytic solutions has been developed, accounting for the decrease in value of the dielectric constant of the solvent in an electrical field in the vicinity of an ion and the true significance of the correction in the Debye-Hückel theory has been evaluated. The theoretical curves depicting the thermodynamical potential as

nction of the concentration, derived on the basis of electrostatical theories of solutions, e been shown to be comparable with experimental data only for solutions of h electrolytes (e. g. KNO_3, $AgNO_3$, etc.) the ions of which form liquid hydrates of iven stoichiometric composition.

The theoretical and experimental curves expressing the dependence of the «excess» rmodynamic potential of aqueous $AgNO_3$ at 25° upon the solution concentrations e been plotted and compared.

It has been found that for electrolytes of which the ions do not form liquid hydrates electrostatic interaction between ions and the polarization of water molecules are chief factors determining the relation between the thermodynamic properties of con-trated solutions upon the concentration.

The shape of the theoretical curve has been found to depend to a considerable extent on the function $\varepsilon = f(E)$ for the decrease in the dielectric constant of water in a strong ctrical field, taken as the basis of the computation. The curve plotted from the expe-iental data passes somewhere within the curves corresponding to Onzager's theory of larization and the old theory of Debye.

In constructing a general theory for concentrated aqueous solutions of strong elec-lytes it is necessary to take into account both polarization of water molecules near ions, as well as chemical hydration of the ions. Theories of solutions ignoring both one of these factors are inadequate.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ГИДРАТНОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Г. И. Микулин

Одной из основных задач теории концентрированных растворов сил ных электролитов является вывод формулы для термодинамическог потенциала раствора в зависимости от концентрации электролитов. Р шая эту проблему, мы исходим из представлений Д. И. Менделеева [1 о растворах, как о «жидких непрочных химических соединениях в с стоянии диссоциации».

Термодинамический потенциал концентрированного раствора сил ного электролита может быть выражен формулой только такого вида

$$Z = \Phi_0 + RT \ln \Phi_1 + \Phi_2, \qquad (1$$

состоящей из трех независимых слагаемых.

Аддитивный член Φ_0 складывается из термодинамических потенци лов воды и ионов электролита в условиях бесконечно разбавленног раствора.

Логарифмический член, содержащий функцию Φ_1, связан с изменение энтропии при смешении различных частиц, образующих раствор, пр диссоциации или ассоциации этих частиц и при образовании в раствор новых видов частиц — определенных химических соединений, и прояв ляется в характерной форме закона действующих масс.

Для любого раствора, как идеального, так и неидеального, функци Φ_1, как известно, имеет вид:

$$\Phi_1 = \frac{N_1^{N_1} N_2^{N_2} N_3^{N_3} \ldots N_s^{N_s}}{(N_1 + N_2 + N_3 + \ldots + N_s)^{(N_1+N_2+N_3+\ldots+N_s)}}, \qquad (2$$

где $N_1, N_2, N_3, \ldots, N_s$ — концентрации различных компонентов, так назы ваемых «термостатических индивидуумов» ([2], стр. 294), входящих состав раствора.

Мы полагаем, что в растворах электролитов образуются жидкие гид раты ионов различного стехиометрического состава, способные к дис социации и характеризуемые целым гидратным числом и константой не стойкости. Тогда к числу «термостатических индивидуумов» должны быт отнесены «свободные» молекулы воды, недиссоциированные молекул электролита, негидратированные (в смысле образования химическог соединения с водой) ионы и гидратированные ионы различного состава

Физическое взаимодействие частиц раствора, не вызывающее образо вания каких-либо новых «термостатических индивидуумов», помимо ионо электролита и молекул воды, не влияет на Φ_1, в то время как образовани жидких гидратов ионов определенного стехиометрического состава вызы вает существенное изменение вида и численного значения этой функции

Если в простейшем случае при растворении 1—1-валентного электро лита MR, один из ионов (например, M) образует жидкий гидрат $M \cdot nH_2O$ а другой ион (R) химически не гидратируется, то «термостатическими ин дивидуумами» явятся «свободные» молекулы воды, негидратирован

ые ионы R и гидратированные ионы $M \cdot nH_2O$. При этом в формуле (2) ледует положить

$$N_1 = N_0 - nN; \quad N_2 = N; \quad N_3 = N, \tag{3}$$

це N_0 и N — концентрации воды и электролита в растворе.

Если ион M гидратируется неполностью, то в формуле (2) будут игурировать частицы четырех видов — «свободные» молекулы воды, недратированные ионы R, гидратированные ионы $M \cdot nH_2O$ с концентраией $N_{\text{гидр}}$ и негидратированные ионы M с концентрацией $N - N_{\text{гидр}}$. ри этом

$$N_1 = N_0 - nN_{\text{гидр}}; \quad N_2 = N; \quad N_3 = N_{\text{гидр}}; \quad N_4 = N - N_{\text{гидр}}. \tag{4}$$

Концентрация $N_{\text{гидр}}$ не является произвольной, а определяется, исодя из условий ([2], стр. 286) минимума термодинамического потенциа при заданных P, T, N_0 и N, выражающегося уравнением:

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial N_{\text{гидр}}}\right)_{P,\,T,\,N_0,\,N} = 0, \tag{5}$$

куда вытекает следующая формула закона действующих масс:

$$\frac{N - N_{\text{гидр}}}{N_{\text{гидр}}}\left(\frac{N_0 - nN_{\text{гидр}}}{N_0 - nN_{\text{гидр}} + 2N}\right)^n = K, \tag{6}$$

це K — константа равновесия реакции диссоциации жидкого гидрата

$$B \cdot nH_2O \rightarrow B + nH_2O. \tag{7}$$

В более сложных случаях, когда оба иона способны образовывать дновременно несколько различных гидратов, формулы усложняются. вместо одного уравнения (6) появляются несколько аналогичных уравэний, каждое со своей константой равновесия.

Таким образом для правильного изображения функции Φ_1 необходимо сное представление о числе и составе различных жидких гидратов ионов, бразующихся в растворе электролита.

Входящая в выражение (1) функция Φ_2 связана с природой и величиой сил физического взаимодействия между частицами раствора, в первую чередь электростатических сил взаимодействия ионов и поляризации олекул воды.

Уже давно эмпирически установлена приближенная линейная зависимость от $\sqrt{C}$ парциальных и кажущихся молярного объема, теплоемости, сжимаемости и расширяемости концентрированных водных расворов электролитов, которая соблюдается почти для всех сильных электролитов в очень широком диапазоне концентраций, вплоть до насыщеных растворов. Многие исследователи ошибочно связывают эту зависиость с аналогичной формулой, вытекающей из теории Дебая—Гюккеля, ля очень разбавленных растворов и рассматривают ее как курьезный ример слишком хорошей применимости этой теории. В действительности е обе эти зависимости ничего общего между собой, кроме внешней формы, е имеют.

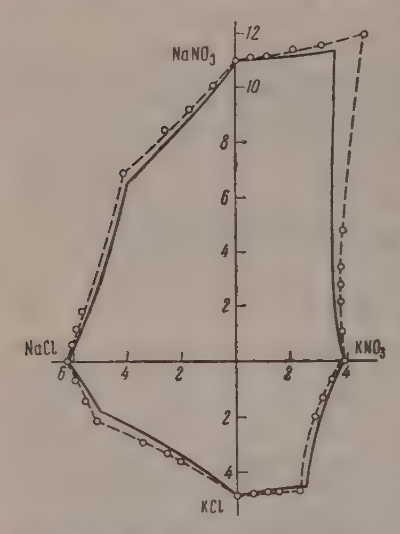
Все молярные свойства растворенного электролита выражаются через астные производные различных порядков от Z по P, T и N. Из чисто атематических соображений вытекает, что линейная зависимость молярых свойств от $\sqrt{C}$ может иметь место только в том случае, если функция Φ_2 для концентрированных водных растворов сильных электроитов имеет вид

$$\Phi_2 = -NRT\,(a + b\sqrt{C}), \tag{8}$$

це a и b — константы, зависящие от водных ионных радиусов и заряда онов, а также от температуры и давления.

Так как функция Φ_1 почти не зависит от температуры и давления, то при последовательном дифференцировании Z по P и T логарифмический член исчезает; молярные объем, теплоемкость и т. д. оказываются не связанными с явлением химической гидратации и находятся поэтому (в первом приближении) в линейной зависимости от $\sqrt{C}$.

Основываясь на формулах (1), (2) и (8), можно путем обработки экспериментальных данных о термодинамических свойствах концентрированных растворов электролитов рассчитать гидратные числа и константы a, b и K для различных ионов. Как показали наши расчеты, некоторые ионы, как, например, K^+, Rb^+, Cs^+, Ag^-, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, не образуют жидких гидратов, как химических соединений.



Кривые растворимости в системе $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot\cdot}$ ‖ Cl', $NO'_3 + H_2O$ при 25°. Концентрации выражены в *г-молях* соли на 1000 *г* воды

Формулу (1) легко обобщить на смешанные растворы, причем для подсчетов можно использовать константы n, K, a и b, найденные для индивидуальных растворов. Такая проверка теории [3] дает отличные результаты. На рисунке изображены сплошными линиями кривые совместной растворимости двух солей с общим ионом в системе $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ ‖ Cl', $NO_3' + H_2O$ при 25°, вычисленные на базе нашей теории, по опытным данным о коэффициентах активности водных растворов каждой из этих солей в отдельности. Пунктирные кривые и кружки изображают экспериментальные данные. Несмотря на то, что в основу расчета кривых было положено простейшее предположение о том, что все ионы каждого вида образуют гидраты лишь одного определенного состава и что для этого гидрата $K=0$, мы видим на рисунке хорошее количественное совпадение расчетных и опытных кривых.

Более углубленное исследование показывает, что такие одновалентные ионы, как Na^+, Li^+, H_3O^+, Cl^-, Br^-, J^- и др., образуют жидкие гидраты с четырьмя молекулами воды, которые частично диссоциируют по уравнению (7), причем константа K имеет численное значение порядка 0,1—0,2. Кажущееся гидратное число этих ионов в бесконечно разбавленном растворе составит, исходя из уравнения (6):

$$n_{\text{каж}} = \frac{n}{1+K} = \frac{4}{1+0{,}15} \sim 3{,}5, \qquad (9)$$

что довольно хорошо сходится со значениями гидратных чисел, вытекающими из современных представлений [4] о структуре водных растворов электролитов.

Для объяснения особенностей в последовательности кривых, изображающих коэффициенты активности водных растворов едких щелочей приходится допустить, что ионы OH^- способны замещать одну или несколько молекул воды, входящих в гидратную оболочку катиона.

Хотя наше исследование еще не закончено, но уже полученные результаты свидетельствуют о том, что сочетание метода термодинамических функций с гидратной теорией растворов Д. И. Менделеева оказывается весьма плодотворным как в теоретическом, так и в практическом отношении.

Выводы

1. Предложена формула для термодинамического потенциала концен-)ированного раствора сильного электролита

$$Z = \Phi_0 + RT \ln \Phi_1 + \Phi_2,$$

которой член Φ_0 характеризует свойства растворителя и ионов элек-)олита в бесконечно-разбавленном растворе, функция Φ_1 связана с из-)енением энтропии при смешении различных частиц, образующих рас-)ор, при диссоциации или ассоциации этих частиц и при образовании растворе новых видов частиц — определенных химических соединений, слагаемое Φ_2 определяется природой и величиной сил физического аимодействия между частицами раствора.

2. Исходя из представления о том, что в растворах электролитов разуются жидкие гидраты ионов различного стехиометрического со-ава, способные к диссоциации, выведен вид функции Φ_1 в тех или ıых случаях и даны уравнения закона действующих масс, позволяю-ıе рассчитывать константы нестойкости жидких гидратов.

3. Путем анализа и обобщения опытных данных о термодинамических ойствах концентрированных водных растворов электролитов показано, о для таких растворов функция Φ_2 находится в линейной зависимо-ıи от $\sqrt{C}$ и имеет вид $\Phi_2 = -NRT(a + b\sqrt{C})$.

4. С помощью выведенных формул подсчитаны значения гидратных сел, констант нестойкости жидких гидратов и констант a и b для которых электролитов при 25°. Показано, что некоторые ионы, как, пример, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, NO_3^-, $H_2PO_4^-$, не образуют жидких гидратов к определенных химических соединений, а также ионы как $H_3O^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, , Cl^-, Br^-, J^- образуют жидкие гидраты с четырьмя молекулами воды, стично (на 10—20%) диссоциированные.

5. Для проверки предложенных формул они обобщены на смешанные створы и с их помощью вычислены кривые совместной раствори-)сти в воде ,вух солей с общим ионом по опытным данным о эффициентах активности водных растворов каждой из этих солей отдельности. Для многих соляных пар получается хорошее коли-ственное совпадение расчетных и опытных кривых диаграмм тройной стемы.

ЛИТЕРАТУРА

Д. И. Менделеев, Растворы, ОНТИ, М.— Л., 1937.
И. Д. Ван-дер-Ваальс, Ф. Констамм, Курс термостатики, ч. I, Общая термостатика, ОНТИ, М., 1936.
Г. И. Микулин, Укр. хим. ж., **20**, 602, 1954.
О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, М., 1957.

THERMODYNAMIC INTERPRETATION OF THE HYDRATE THEORY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

G. I. Mikulin

Summary

A formula has been presented for the thermodynamic potential of a concentrated ution of a strong electrolyte

$$Z = \Phi_0 + RT \ln \Phi_1 + \Phi_2$$

which the term Φ_0 characterizes the property of the solvent and of the ions of the elect-yte in an infinitly dilute solution, the function Φ_1 is connected with change in en-)py on shift of the various particles forming the solution, on dissociation or association-

of the particles, and on formation of new types of particles — definite chemical compounds — and the term φ_2 is determined by the nature and magnitude of the forces of interaction between the solution particles.

Based on the conception that in electrolytic solutions liquid ion hydrates of differing stoichiometric composition are formed, capable of dissociation, the function φ_2 for given cases has been derived and equations for the law of mass action have been presented permitting calculation of the instability constants of the hydrates.

By analysis and generalization of experimental data concerning the properties of concentrated aqueous solutions of electrolytes it has been shown that for such solutions the function φ_2 depends linearly upon $\sqrt{c}$ and has the form $\Phi_2 = -NRT(a \pm b\sqrt{C})$.

With the aid of the formulas derived the instability constants of the liquid hydrates and the constants a and b of a number of electrolytes at 25° C have been calculated. It has been shown that a number of ions, for instance, $K^{\cdot}$, $Rb^{\cdot}$, $Cs^{\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, NO_3^-, $H_2PO_4^-$ do not form liquid hydrates in the form of definite chemical compounds and that such ions as $H_3O^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Li^{\cdot}$, Cl^-, Br^-, I^- form liquid hydrates with four molecules of water partially by 10—20% dissociated.

In order to check the formulas suggested they have been extended to mixed solutions and with their aid the curves have been plotted for the joint aqueous solubility of two salts with a common ion from the activity coefficients of each of the salts separately. For many pairs of salts good quantitative agreement is obtained between the calculated and experimental curves for the ternary system diagram.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 11

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ КАЛИЯ С ТАЛЛИЕМ, СВИНЦОМ И ВИСМУТОМ

М. Ф. Лантратов и А. Ф. Алабышев

Исследование термодинамических свойств жидких металлических растворов является важным звеном в развитии общей теории растворов. Особое значение в связи этим представляют системы, характеризующиеся сильным взаимодействием компонентов раствора. К таким системам относятся сплавы, содержащие щелочные металлы , в частности, калий.

Исследование сплавов щелочных металлов, особенно содержащих натрий и калий, представляет большой практический интерес в связи с разработкой нового метода олучения этих металлов путем электрохимического выделения их на жидком свинцовом катоде с последующей вакуумной дестилляцией сплава.

В настоящей работе были исследованы термодинамические свойства войных жидких сплавов калия с таллием, свинцом и висмутом.

При исследовании был использован метод э. д. с.

Термодинамические свойства вычислялись из значений э. д. с. концентрационных цепей:

калий |электролит с ионами калия| сплав калия.

Для каждой системы вычислялись парциальные величины обоих компонентов соответствующие интегральные значения. За стандартное состояние принималось остояние чистого компонента. При вычислении парциальных величин калия были спользованы общеизвестные термодинамические соотношения.

Термодинамические данные для второго компонента раствора получались путем рафического интегрирования по уравнению Гиббса—Дюгема:

$$\lg \gamma_2 = -\int\limits_0^{N_K} \frac{N_K}{N_2}\, d \lg \gamma_K, \text{ где } \gamma_K = \frac{a_K}{N_K}.$$

Интегральные значения рассчитывались, исходя из уравнения:

$$\Delta G = (1 - N_K) \int\limits_0^{N_K} \frac{\Delta \bar{G}_K}{(1 - N_K)^2}\, dN_K,$$

це $\Delta \bar{G}_K$ — любая парциальная термодинамическая функция состояния.

В качестве электролита использовалось стекло, содержащее K_2O.

Впервые стекло в качестве твердого электролита применил Хауффе [1] при исследовании активности натрия в сплавах натрий — кадмий и натрий — ртуть. Далее Кубашевский и Хуглер [2], исследуя систему золото — серебро, применили в качестве растворителя ионов серебра твердое стекло. В дальнейшем Вьерк [3] использовала стекло, содержащее окись таллия, при исследовании свойств сплавов таллия с висмутом и оловом. Хауффе и Вьерк [4] успешно применили стекло как электролит при исследовании сплавов натрия со свинцом, оловом и таллием и сплавов калия с ртутью. Наконец, А. Ф. Алабышев и А. Г. Морачевский использовали стекло для исследования термодинамических свойств ряда двойных и тройных сплавов натрия [5—7] и сплавов калия с ртутью и свинцом [8].

Конструкция ячейки и методика достаточно подробно описаны в работах Хауффе [1] и А. Ф. Алабышева и А. Г. Морачевского [7]. Наша ячейка показана на рис. 1. В качестве защитной атмосферы был применен чистый аргон.

Система калий — таллий. Э. д. с. цепей: калий |стекло сплав калия с таллием линейно зависит от температуры в интервале 475—525° С. Исследованием охвачена область концентраций от атомной доли калия $N_K = 1{,}0$ до $N_K = 0{,}05$. Всего исследованы сплавы 30 составов.

На рис. 2 представлены изотермы активности и коэффициента активности калия и таллия при 525° С.

Активность калия (кривая *1*) сложно зависит от состава. Для растворов с $N_K > 0{,}75$ наблюдаются положительные отклонения от закона Рауля, а для сплавов, содержащих калия менее $N_K = 0{,}75$,— большие отрицательные отклонения. Соответственно сложный ход имеют и изотермы коэффициента активности калия (кривая *2*). Для сплавов с $N_K > 0{,}75$ коэффициент активности больше единицы, а для сплавов, бедных калием, он значительно меньше единицы. С другой стороны, изотерма активности таллия (кривая *3*) расположена полностью ниже прямой идеального поведения. Соответственно располагается и изотерма коэффициента активности таллия (кривая *4*). С повышением температуры отклонения уменьшаются.

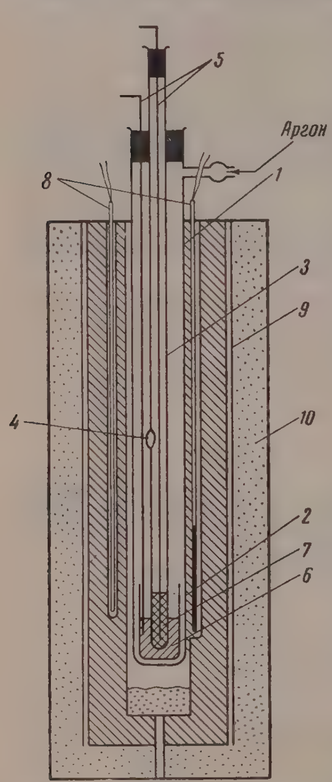


Рис. 1. Измерительная ячейка: *1* — широкая пробирка; *2* — короткая пробирка; *3* — узкая пробирка с отверстием; *4*, *5* — токоотводы; *6* — калий; *7* — сплав калия; *8* — термопары, *9* — алюминиевый блок и *10* — электропечь

На рис. 3 приведены кривые интегральных молярных свободной энергии (ΔF), избыточной свободной энергии (ΔF^*), избыточной энтропии смешения (ΔS^*) и теплоты смешения (ΔH).

Интегральные кривые имеют четкий экстремум при атомной доле калия 0,4. Максимальные значения равны: $\Delta H = -3560$ *кал*, $\Delta F = = 2680$ *кал*, $\Delta F^* = -1510$ *кал* и $\Delta S^* = -2{,}44$ *кал град*$^{-1}$. Образование сплавов калий — таллий сопровождается выделением значительного количества тепла. Следует отметить, что в выражении $\Delta H = = \Delta F + T\Delta S$ энтропийный член $T\Delta S$ значительно меньше ΔF.

Из рис. 3 также видно, что величины теплот смешения для всех составов больше соответствующих значений избыточной свободной энергии. В силу этого растворы калий — таллий не могут быть отнесены к числу так называемых «регулярных» растворов, для которых парциальная молярная теплота смешения $\Delta \overline{H}_K$ приравнивается избыточной свободной энергии $\Delta \overline{F}^*_K$.

На рис. 4 представлены кривые парциальных и интегральных значений молярной энтропии смешения. Парциальная энтропия смешения $\Delta \overline{S}_K$ (кривая *1*) резко уменьшается, начиная с области составов с $N_K = 0{,}67$ и меньше, т. е. с области составов, отвечающих образованию в системе соединения K_2Tl. Соответственно изменяется и парциальная избыточная энтропия смешения $\Delta \overline{S}^*_K$ (кривая *2*).

Из рис. 4 особенно наглядно видно, что $\Delta \overline{S}_K$ не может быть приравнена идеальному значению $\Delta \overline{S}_{ид}$ (кривая *3*). Это подтверждает вывод о том, что растворы K — Tl не подчиняются правилам регулярных растворов.

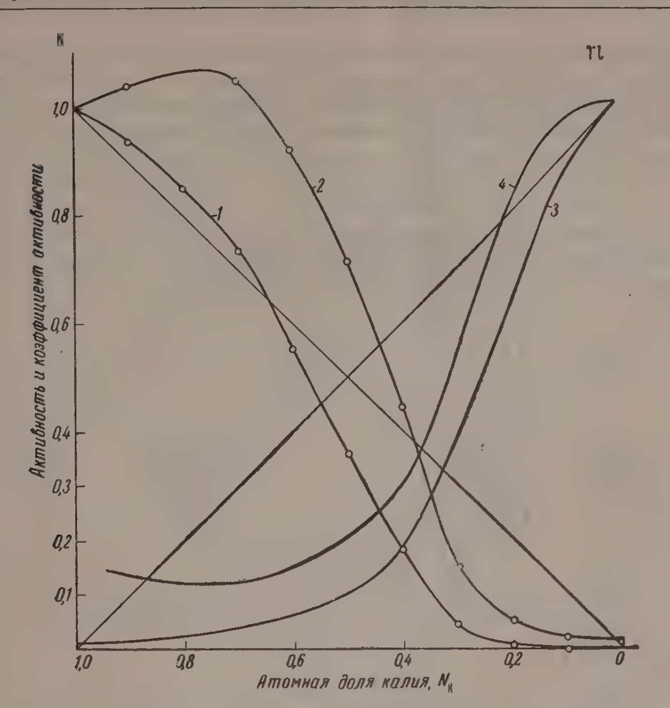
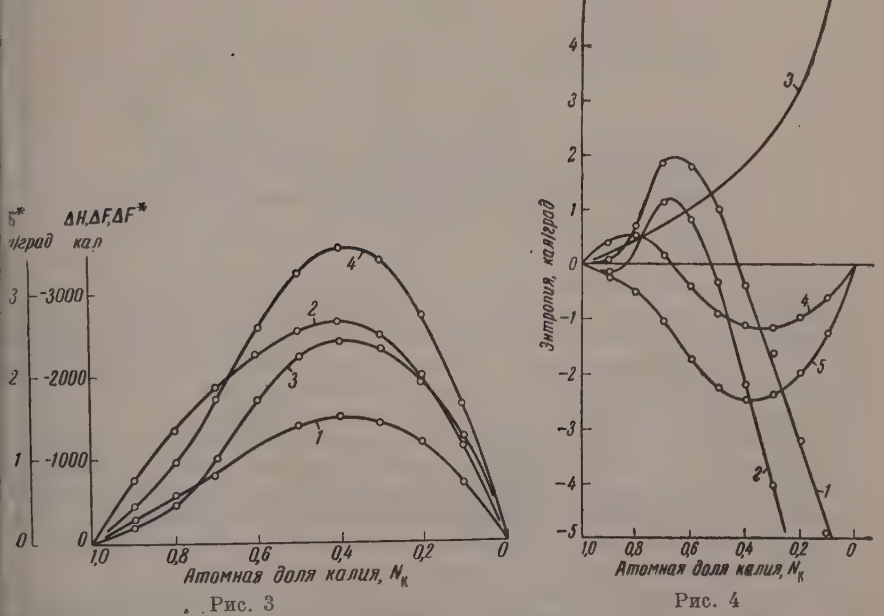


Рис. 2. Активность и коэффициент активности при 525° С. Активность: *1* — калия; *3* — таллия; коэффициент активности: *2* — калия, *4* — таллия



ис. 3. Интегральные величины при 525° С] в системе K — Tl: *1* — ΔF^*; *2* — ΔF; *3* — ΔS^*; *4* — ΔH

'ис. 4. Энтропия смешения в системе K — Tl: *1* — парциальная калия; *2* — парциальная избыточная калия; *3* — идеальная; *4* — интегральная и *5* — интегральная избыточная

В заключение необходимо отметить, что поведение растворов K—Tl может быть объяснено существованием в жидком сплаве структурных групп металлических соединений. Допущение существования такой упорядоченности подтверждается, например, рентгенографическими исследованиями структуры жидких металлических растворов [9—11].

Система калий — свинец. Исследование сплавов K—Pb было выполнено А. Ф. Алабышевым и А. Г. Морачевским [8] при 575° C. Так как система представляет большой практический интерес, то нами она была изучена в более широком интервале температур (от 525 до 600° C) и концентраций (от $N_K = 1,0$ до $N_K = 0,05$).

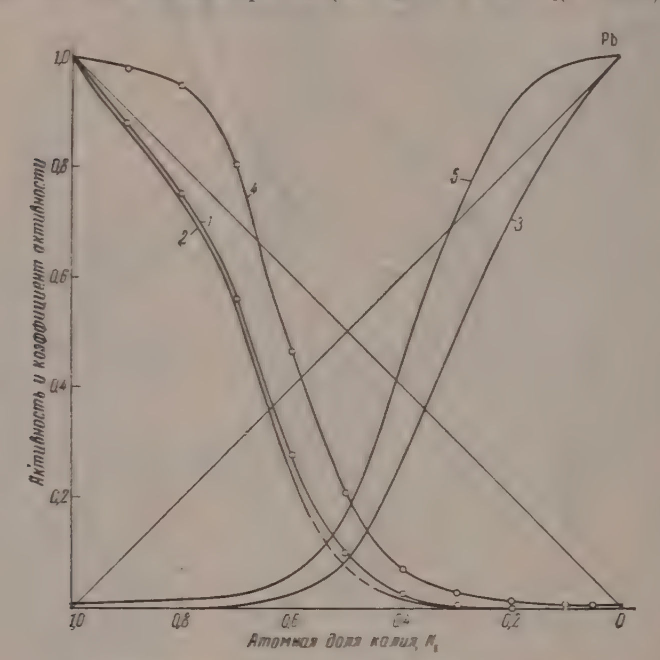


Рис. 5. Активность и коэффициент активности при 600 и 550°C в системе K—Pb: Активность: калия при *1*—600°, *2*—550°C, *3* — свинца при 600° C; коэффициент активности при 600° C: *4* — калия, *5* — свинца

Э. д. с. цепей: калий | стекло | сплав калия со свинцом линейно изменяется с температурой для всех исследованных составов сплавов.

На рис. 5 приведены изотермы активности компонентов при 550 и 600° C. Изотермы активности как калия, так и свинца полностью лежат в области отрицательных отклонений. Соответственно располагаются изотермы коэффициентов активности (кривые *5* и *6*).

Следует отметить, что, вопреки имеющимся в литературе сведениям [12], в системе не обнаружено расслоение в жидком состоянии. Это подтверждается исследованиями кривой ликвидуса, выполненными за последнее время Д. Н. Шойхетом, А. Г. Морачевским и А. Ф. Алабышевым. Ими показано, что в системе наиболее прочным соединением является соединение KPb с температурой конгруентного плавления 570° C.

На рис. 6 приведены интегральные значения ΔH, ΔF, ΔF^* и ΔS^*. Кривые имеют четкий экстремум в области $N_K = 0,5$. Это показывает, что характер отклонений в системе определяется соединением KPb.

Максимальные значения равны: $\Delta H = -4890$ *кал*, $\Delta F = -4090$ *кал*, $\Delta F^* = -2890$ *кал* и $\Delta S^* = -2,4$ *кал·град*$^{-1}$. Отметим также, что соот-

...ствующие максимальные значения в системе K — Pb больше, чем в ...теме K — Tl.

Система калий — висмут. Принятая нами методика не позво...т проводить измерения при температурах выше 600° С. Поэтому

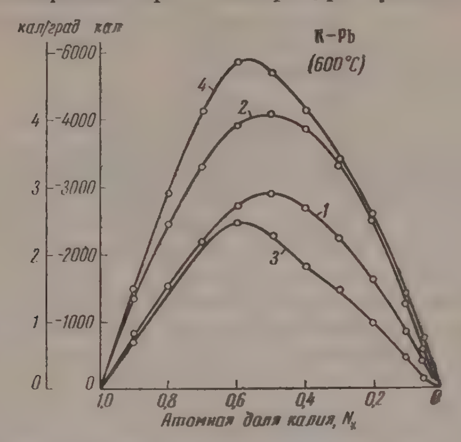


Рис. 6. Интегральные величины при 600° С в системе K — Pb: *1* — ΔF^*; *2* — ΔF; *3* — ΔS^*, *4* — ΔH

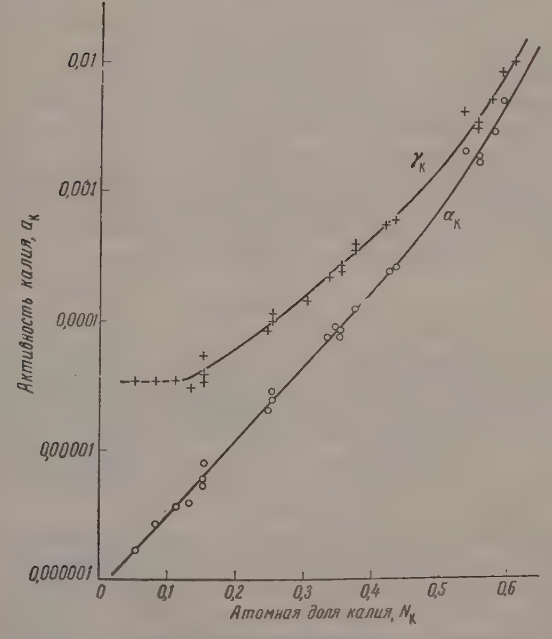


Рис. 7. Активность и коэффициент активности калия при 575° С: *1* — активность; *2* — коэффициент активности

...стема K — Bi изучена нами подробно только в богатой висмутом об...сти составов (575° С).

Из терма активности калия показывает чрезвычайно сильные откло...ния от идеального поведения (рис. 7). Так, при $N_K = 0{,}5$ и меньше

активность в 1000—100 000 раз меньше соответствующих атомных долей.

Образование сплавов сопровождается выделением большого количества тепла. Кривые интегральных величин ΔH, ΔF, ΔF^* и ΔS^* имеют очень резкий экстремум при $N_K = 0,7 — 0,8$. Максимальные значения: $\Delta H = -13000$ *кал*, $\Delta F^* = -7000$ *кал* и $\Delta S^* = -6,2$ *кал град*$^{-1}$.

Такое поведение сплавов K — Bi связано с существованием в системе исключительно прочного соединения K_3Bi.

Выводы

Методом э. д. с. исследованы термодинамические свойства двойных жидких сплавов калия с таллием, свинцом и висмутом.

Для всех систем установлены значительные отрицательные отклонения от закона Рауля, что объясняется существованием в жидких сплавах структурных металлических соединений калия с таллием, свинцом и висмутом. Значительные отрицательные отклонения избыточной энтропии смешения связаны с частично ионным характером связей в соединениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Hauffe, Z. Elektrochem., 46, 348, 1940.
2. O. Kubaschewski, O. Hugler, Z. Elektrochem., 52, 170, 1948.
3. A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 54, 436, 1950.
4. K. Hauffe, A. L. Vierk, Z. Elektrochem., 53, 151, 1949; 54, 383, 1950.
5. А. Г. Морачевский, Научно-техн. информ. бюл. № 3, Металлургия, ЛПИ, 1957.
6. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, Докл. АН СССР, 111, 369, 1956.
7. А. Ф. Алабышев, А. Г. Морачевский, Ж. неорган. химии, 2, 669, 1957.
8. А. Г. Морачевский, Ж. прикл. химии, 30, 1239, 1957.
9. В. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, ОНТИ, Л.—М., 1935.
10. В. И. Данилов, В кн. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии, Материалы Совещания, Киев, Изд-во КГУ, 1954; Проблемы металловедения и физики металлов, Металлургиздат, М., № 4, 1955.
11. N. S. Gingrich, Rev. Mod. Phys., 15, 90, 1943; Успехи химии, 14, 297, 1946.
12. D. P. Smith, Z. anorgan. Chem., 56, 133, 1907.

INVESTIGATION INTO THE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF LIQUID METAL SOLUTIONS OF POTASSIUM WITH THALLIUM, LEAD AND BISMUTH

M. F. Lantratov and *A. F. Alabyshev* (*Leningrad*)

Summary

The thermodynamic properties of the binary liquid potassium alloys with thallium, lead and bismuth have been studied with the aid of the emf method.

For all systems considerable deviations from the Raoult Law have been established, which is explained by assuming the existence in the liquid alloys of structural groups of metallic compounds between potassium and thallium, and lead and bismuth. Large negative deviations in the excess entropy of mixing are connected with the ionic character of the bonds in the compounds.

Электротехнический институт им. В. И. Ульянова (Ленина)
Ленинград

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ — ПАР

ПРЯМОЕ АЛГЕБРАИЧЕСКОЕ ВЫРАЖЕНИЕ РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА ФАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Эдуард Гала

Большинство методов разделения, применяемых в химической техно-
гии, основано на том, что в многокомпонентных системах фазы, обла-
ющие различным составом, находятся в равновесии. Примерами таких
стем являются дестилляция и ректификация, абсорбция газов, адсорб-
я из газообразной и жидкой фаз, экстракция и кристаллизация. По-
ому взаимозависимость равновесных составов фаз представляет практи-
ский интерес. Знание этой зависимости необходимо, например, для
ределения числа тарелок, необходимого для разделения смеси до требуе-
й степени чистоты. В литературе описано большое число методов,
игодных для расчета равновесного состава жидкой и газообразной фаз;
можно в основном разделить на три группы.

Первая группа методов, наиболее хорошо разработанных, в значи-
льной степени использует термодинамический путь, вводя, во-первых,
нятия идеального раствора и поведения реальных систем, характеризуя
модинамическую функцию дополнительной свободной энтальпией, или
эффициентами активности; здесь внимание сосредоточивается главным
разом на выражении зависимости этих функций от переменных состоя-
я. Практически этим путем приходят к отношениям, выражающим
эффициенты активности как функцию состава жидкой фазы, температуры
давления. Константы соответствующих уравнений определяются из эк-
ериментальных данных.

Методы второй группы стремятся полно охарактеризовать равновесие
идкость — пар в реальных системах при помощи косвенных данных,
торые получить обычно бывает легче, чем прямые.

Методы третьей группы выражают взаимную зависимость равновесных
ставов фаз непосредственно при помощи алгебраических уравнений или
едением вспомогательных функций таких, какими являются коэффи-
иент разделения, относительная летучесть и т. д.

Отношения всех трех групп должны отвечать ряду основных требова-
ний:

а) они должны находиться в согласии с физико-химическими зако-
ми;

б) должны точно определять поведение идеальных и реальных си-
ем;

в) должны отвечать требуемой практикой простоте и при этом наи-
лнейшей информации при наименьшем количестве опытных дан-
ых.

С практической точки зрения методы третьей группы имеют некоторые
еимущества, давая возможность применять простое алгебраическое ре-
ение при технических расчетах.

В настоящей работе представлено развернутое уравнение, выражающее
аимную зависимость равновесных составов фаз в реальных системах
и наличии любого количества составных частей.

Это уравнение имеет вид:

$$\alpha_{ij\ldots w} = \frac{y_i}{x_i}\frac{x_j}{y_j} = \frac{1 + \sum\limits_{r \neq i}^{w} a_{ir}x_r + \sum\limits_{r \neq i}^{w}\sum\limits_{s \neq i}^{w} a_{irs}x_r x_s + \sum\limits_{r \neq i}^{w}\sum\limits_{s \neq i}^{w}\sum\limits_{t \neq i}^{w} a_{irst}x_r x_s x_t + \ldots}{1 + \sum\limits_{r \neq j}^{w} a_{jr}x_r + \sum\limits_{r \neq j}^{w}\sum\limits_{s \neq j}^{w} a_{jrs}x_r x_s + \sum\limits_{r \neq j}^{w}\sum\limits_{s \neq j}^{w}\sum\limits_{t \neq j}^{w} a_{jrst}x_r x_s x_t + \ldots} \quad (1)$$

где x_i, x_j и x_r и обозначают молярные доли составных частей i, j и r жидкой фазе, y_i и y_j — молярные доли составных частей i и j в газоо разной фазе, a_s — константу, характерную для данной системы; сумм рующие символы дают сумму всех членов данного типа за исключение члена, обозначенного нижним индексом; например, для системы из четы рех компонентов имеем:

$$\sum_{r \neq i}^{w} a_{ir}x_r = a_{ij}x_j + a_{ik}x_k + a_{il}x_l. \quad (2)$$

Если известны относительные летучести составных частей как фун ции состава одной из фаз, можно легко вычислить состав другой фаз из уравнения

$$y_i = \frac{\alpha_{iw\ldots}\dfrac{x_i}{x_w}}{\sum\limits_{j=1}^{w} \alpha_{jw\ldots}\dfrac{x_i}{x_w}} \quad (3)$$

где индексы i, j, ..., w обозначают компоненты системы, состоящей из w составных частей.

Рассмотрение основного уравнения (1)

Из уравнения (1) видно, что его правая сторона является отнош нием двух функций с $(w-1)$ переменными (где w обозначает число комп нентов системы), которые разложены в ряд.

На основании фазового закона система, состоящая из двух фаз, имее число степеней свободы (v) такое же, как и число компонентов (w). Из ни $(w-1)$ служит для выражения состава одной из фаз; здесь остается одн степень свободы, что говорит о том, что можно иметь в виду или сис тему при постоянной температуре или систему при постоянном да влении.

В первом случае константы a являются функциями только темпера туры; во втором случае — функциями только давления.

Следует обратить внимание на то, что обе эти зависимости практическ проявляются очень незначительно. Поэтому можно для не очень больши интервалов температур и давления принимать константу a не зависимо от температуры и особенно от давления.

Возвратимся снова к основному уравнению (1). Рассмотрим, може ли из него определить поведение системы из двух фаз при наличи любого числа компонентов. Разберем сначала систему из двух компо нентов.

Система из двух компонентов — двухиндексное уравнение.

Для системы из двух компонентов уравнение в простейшем случа имеет вид:

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i}{x_i}\frac{x_j}{y_j} = \frac{1 - a_{ij}x_j}{1 + a_{ji}x_i}. \quad (4)$$

ожно просто показать, что константы a_{ij} и a_{ji} находятся в очень простом ношении с предельными величинами относительных летучестей:

$$1 + a_{ij} = \lim_{x_j \to \theta} \alpha_{ij}, \quad (5а)$$

$$1 + a_{ji} = \lim_{x_j \to \theta} \alpha_{ji}. \quad (5б)$$

Идеальная система с двумя компонентами

Если иметь в виду идеальную систему, ее относительная летучесть является постоянной, не зависимой от состава, и поэтому должна соответствовать:

$$1 + a_{ij} = \frac{1}{1 + a_{ji}}, \ [*] \quad (6)$$

е [*] обозначает идеальное поведение.

Мы измеряли при помощи расходомера равновесие жидкость — пар системе из двух составных частей: стирол (1) — этилбензол (2) при давлении 50 *мм* рт. ст. [1]

Таблица 1

Этилбензол (1) — стирол (2)
$p = 50,0$ *мм* рт. ст.

x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1
0,105	0,145	0,144	—0,001
0,313	0,405	0,394	—0,011
0,450	0,538	0,539	+0,001
0,505	0,600	0,593	—0,007
0,610	0,680	0,691	+0,011
0,835	0,880	0,879	—0,001
0,912	0,932	0,937	+0,005
0,965	0,970	0,978	+0,008

Таблица 2

Бензол (1) — циклогексан (2)
$t = 39,99°$ C

x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1
0,1282	0,1657	0,1672	+0,0015
0,2354	0,2766	0,2766	±0,0000
0,3685	0,3912	0,3922	+0,0010
0,4932	0,4950	0,4913	—0,0037
0,6143	0,5905	0,5874	—0,0031
0,7428	0,6979	0,6979	±0,0000
0,8656	0,8205	0,8223	+0,0018

В табл. 1 приведены экспериментально установленные величины равновесных переменных.

Подставляя эти данные в уравнение (4), получим

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 0,430x_2}{1 - 0,301x_1}. \quad (7)$$

Константы уравнения отвечают условию (6). Отсюда видно, что система стирол (1) — этилбензол (2) ведет себя как идеальная система.

Реальная система с двумя компонентами

Из простого двухиндексного уравнения (4) можно установить и поведение ряда реальных систем.

В качестве примера в табл. 2 приведены данные равновесия жидкость — пар в системе бензол (1) — циклогексан (2) при температуре 39,99° C, полученные с сотрудниками [2]; эти данные сравниваются с величинами Скатчарда, полученными при помощи уравнения

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 0,5336\,x_2}{1 - 0,5676\,x_1}. \quad (8)$$

Из таблицы видно, что схождение измеренных и рассчитанных величин является очень хорошим: в среднем расхождение равно ±0,16 мол.%.

Следующая система подобрана таким образом, чтобы обе фазы (жид-кая и газообразная) были реальными. В табл. 3 приведены данные равн-весия жидкость — пар в системе азот (1) — кислород (2) при высоки давлениях,полученные Додж [3]. Эт данные сравниваются со значениями полученными путем расчета из урав нения:

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 1{,}093\, x_2}{1 - 0{,}285\, x_1}\,. \qquad (9$$

Таблица 3

N_2 (1) — O_2 (2)
$t = -153{,}0°$ C

x_1	y_1 эксп.	y_1 вы	Δy_1
0,0500	0,0995	0,0981	—0,0014
0,1000	0,1850	0,1849	—0,0001
0,2000	0,3320	0,3320	±0,0000
0,3000	0,4520	0,4527	+0,0007
0,4000	0,5536	0,5548	+0,0012
0,5000	0,6422	0,6406	—0,0016
0,6000	0,7220	0,7222	+0,0000
0,7000	0,7936	0,7947	+0,0011
0,8000	0,8633	0,8633	±0,0000
0,9000	0,9321	0,9307	—0,0014

Из сравнения видно, что сход ство между рассчитанными и изме ренными величинами очень хоро шее ($\pm 0{,}08$ мол. %).

Теперь коснемся определения зна чения констант a_{ij} и a_{ji} из экспери ментальных данных.

Уравнение (4) можно преобразо вать к виду:

$$\frac{x_i}{x_j} - \alpha_{ji} = (1 + a_{ji})\,\alpha_{ij}\,\frac{x_i}{x_j} - (1 + a_{ij}), \qquad (1$$

из которого ясно, что для характеристики системы будет достаточно дву констант.

Если точки лежат на прямой линии, двухиндексное уравнение (4 является пригодным, и константы определяются или из графика соот ветствующего масштаба, или одним из методов приближенного вычисления.

Если точки не лежат на прямой линии, для данной системы недостаточно двух констант и нужно применять трех- или четырехиндексное уравнение.

Таблица 4

Уксусная кислота (1) — этилбензол (2)
$t = 50{,}0°$ C

x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1
0,048	0,218	0,210	—0,008
0,123	0,385	0,373	—0,012
0,190	0,474	0,457	—0,017
0,351	0,578	0,578	±0,000
0,462	0,625	0,637	+0,012
0,548	0,661	0,678	+0,017
0,648	0,710	0,725	+0,015
0,780	0,792	0,792	±0,000
0,794	0,800	0,800	±0,000
0,888	0,860	0,864	+0,004

Система из двух компонентов — трехиндексное уравнение

Трехиндексное бинарное уравнение имеет вид:

$$\alpha_{ij} = \frac{1 + a_{ij}x_j + a_{ijj}x_j^2}{1 + a_{ji}x_i + a_{jii}x_i^2}\,; \qquad (11)$$

понятно, что уравнение (11) является гораздо более удобным. чем урав-нение (4), потому что имеет четыре константы.

Применение этого уравнения показано на системе уксусная кислота (1) — этилбензол (2). Данные, приведенные в табл. 4, были получены в нашей лаборатории [4] при помощи расходомера при температуре 60° С. Следует напомнить, что речь идет о системах, которые очень неудобно интерпретировать при помощи коэффициентов активности, так как уксус-ная кислота в парах находится в ассоциированном состоянии и для паро-вой фазы нельзя поэтому применить закон Дальтона.

Из табл. 4 видно, что сходство между непосредственно измеренными данными равновесного состава системы и рассчитанными при помощи

...внения

$$\alpha_{12} = \frac{1 + 5{,}662\, x_2 - 0{,}462 x_2^2}{1 + 2{,}860\, x_1 - 1{,}907\, x_1^2}, \qquad (12)$$

...яется достаточно хорошим (в среднем $\pm 0{,}85$ мол.%).

Как показывает опыт, для характеристики большей части реальных ...нарных систем достаточно простого двухиндексного уравнения (4). ...и нахождении данных для некоторых неидеальных систем при...но трехиндексное уравнение (11). Системы, для определения которых ...обходимо применять четырехиндексное уравнение:

$$\alpha_{ij} = \frac{1 + a_{ij}x_j + a_{ijj}x_j^2 + a_{ijjj}x_j^3}{1 + a_{ji}x_i + a_{jii}x_i^2 + a_{jiii}x_i^3}, \qquad (13)$$

...речаются очень редко.

Системы с тремя и большим числом компонентов

В системах, состоящих из трех и более компонентов, должны выпол...ься условия, которые вытекают из определения относительной летуче... и которые можно писать в виде:

$$\alpha_{ij\ldots w} = \frac{y_i}{x_i}\,\frac{x_j}{y_j} = \frac{\alpha_{ik\ldots w}}{\alpha_{jk\ldots w}}, \qquad (14)$$

...е $\alpha_{ij\ldots w}$ и $\alpha_{ik\ldots w}$ обозначают относительные летучести компонентов ij и ...в системе из w компонентов.

В бинарной системе условие (14) не выполняется, но оно выпол...ется для основного уравнения (1).

Система из трех компонентов — двухиндексное уравнение

В системе из трех компонентов основное уравнение (1) в простейшем ...учае имеет вид:

$$\alpha_{ikj} = \frac{1 + a_{ik}x_k + a_{ij}x_j}{1 + a_{ki}x_i + a_{kj}x_j}, \qquad (15а)$$

$$\alpha_{jki} = \frac{1 + a_{jk}x_k + a_{ji}x_i}{1 + a_{kj}x_j + a_{ki}x_i}. \qquad (15б)$$

Все константы, которые имеются в двухиндексных уравнениях (15 а), (...б), можно определить из бинарных данных, что с практической точки

Таблица 5

н-Гептан (1) — метилциклогексан (2)
$P = 760$ *мм* Hg

x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1	x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1
,0310	0,0350	0,0335	−0,0015	0,5990	0,6180	0,6179	−0,0001
,0580	0,0620	0,0625	+0,0005	0,6470	0,6660	0,6650	−0,0010
,0950	0,1030	0,1020	−0,0010				
,1330	0,1430	0,1424	−0,0006	0,7090	0,7280	0,7251	−0,0029
,1800	0,1920	0,1920	±0,0000	0,7560	0,7710	0,7704	−0,0006
				0,7960	0,8100	0,8086	−0,0014
,2160	0,2290	0,2297	+0,0007	0,8430	0,8535	0,8533	−0,0002
,2715	0,2890	0,2874	−0,0016	0,8790	0,8900	0,8872	−0,0028
,3170	0,3330	0,3344	+0,0014				
,3630	0,3810	0,3815	+0,0005	0,9060	0,9130	0,9126	−0,0004
,4010	0,4200	0,4202	+0,0002	0,9310	0,9400	0,9430	+0,0030
				0,9540	0,9625	0,9574	−0,0051
,45	0,4750	0,4757	+0,0007	0,9800	0,9860	0,9815	−0,0045
,5010	0,5210	0,5208	−0,0002				
,5590	0,5780	0,5785	+0,0005				

зрения выгодно. Можно доказать при помощи уравнений (15а), (15б
что для идеальных трехкомпонентных систем можно написать:

$$\alpha^{\blacksquare}_{ijk} = \alpha^{\blacksquare}_{ij}, \qquad (1$$

что опять свидетельствует о правильности уравнения (1).

Как пример применения двухиндексного уравнения для характ
ристики трехкомпонентных реальных систем, в табл. 5—8 приведены изм

Таблица 6

н-Гептан (1) — толуол (3)
$P = 760$ *мм* Hg

x_1	y_1 эксп.	y_1 выч.	Δy_1
0,025	0,048	0,044	—0,004
0,062	0,107	0,104	—0,003
0,129	0,205	0,202	—0,003
0,185	0,275	0,274	—0,001
0,235	0,333	0,332	—0,001
0,250	0,349	0,349	±0,000
0,286	0,396	0,388	—0,008
0,354	0,454	0,455	+0,001
0,412	0,504	0,509	+0,005
0,448	0,541	0,541	±0,000
0,455	0,540	0,547	+0,007
0,497	0,577	0,583	+0,006
0,568	0,637	0,641	+0,004
0,580	0,647	0,650	+0,003
0,692	0,742	0,739	—0,003
0,843	0,864	0,859	—0,005
0,940	0,948	0,943	—0,005
0,975	0,976	0,976	±0,000
0,994	0,993	0,994	+0,001

Таблица 7

Метилциклогексан (2) — толуол (3)
$P = 760$ *мм* Hg

x_2	y_2 эксп.	y_2 выч.	y_2
0,050	0,075	0,076	+0,001
0,100	0,143	0,146	+0,003
0,150	0,210	0,211	+0,001
0,200	0,270	0,270	±0,000
0,250	0,326	0,326	±0,000
0,300	0,378	0,378	±0,000
0,350	0,424	0,428	+0,004
0,400	0,470	0,476	+0,006
0,450	0,515	0,521	+0,006
0,500	0,560	0,565	+0,005
0,550	0,604	0,608	+0,004
0,600	0,650	0,650	±0,000
0,650	0,694	0,692	—0,002
0,700	0,737	0,733	—0,004
0,750	0,778	0,775	—0,003
0,800	0,818	0,817	—0,001
0,850	0,860	0,860	±0,000
0,900	0,906	0,905	—0,001
0,950	0,954	0,951	—0,003
			±0,23%

Таблица 8

н-Гептан (1) — метилциклогексан (2) — толуол (3)
$P = 760$ *мм* Hg

x_1	x_2	y_1 эксп.	y_2 эксп.	y_1 выч.	y_2 выч.	Δy_1	Δy_2
0,0460	0,7385	0,0550	0,7635	0,0517	0,7514	—0,0033	—0,0121
0,1025	0,6805	0,1120	0,7045	0,1138	0,6898	+0,0018	—0,0147
0,1590	0,5930	0,1765	0,6045	0,1769	0,6016	+0,0004	—0,0029
0,2040	0,5355	0,2230	0,5500	0,2268	0,5421	+0,0038	—0,0079
0,2540	0,5005	0,2810	0,5075	0,2812	0,5050	+0,0002	—0,0025
0,2890	0,4705	0,3185	0,4750	0,3166	0,4698	—0,0019	—0,0052
0,3240	0,4395	0,3550	0,4395	0,3533	0,4368	—0,0017	—0,0027
0,3575	0,4000	0,3885	0,4005	0,3890	0,3966	+0,0005	—0,0039
0,4070	0,3485	0,4425	0,3445	0,4407	0,3438	—0,0018	—0,0007
0,4475	0,3005	0,4835	0,2985	0,4883	0,2928	+0,0048	—0,0057
0,4790	0,2565	0,5180	0,2570	0,5174	0,2521	—0,0006	—0,0049
0,5170	0,2225	0,5600	0,2200	0,5555	0,2176	—0,0045	—0,0024
0,5500	0,1730	0,5790	0,1825	0,5889	0,1702	+0,0099	—0,0123
0,6030	0,1360	0,6470	0,1340	0,6421	0,1317	—0,0049	—0,0023
0,6235	0,1000	0,6720	0,0975	0,6650	0,0969	—0,0070	—0,0006
0,6605	0,0795	0,7065	0,0750	0,6988	0,0764	—0,0077	+0,0014
0,6885	0,0445	0,7390	0,0385	0,7274	0,0527	—0,0116	+0,0032

ные и вычисленные значения равновесных составов фаз в системе н-тан(1) — метилциклогексан(2) — толуол(3) (см. 5, 6, 7).

Из табл. 5—8 видно, что двухиндексное уравнение (15 а,б) хорошо исывает данную трехкомпонентную систему.

Система из трех составных частей — трехиндексное уравнение

Если в уравнение (1) подставить и другие суммирующие члены, это авнение переходит для трехкомпонентной системы в выражения

$$\alpha_{ikj}=\frac{1+a_{ik}x_k+a_{ij}x_j+a_{ikk}x_k^2+a_{ijj}x_j^2+2a_{ijk}x_jx_k}{1+a_{ki}x_i+a_{kj}x_j+a_{kjj}x_j^2+a_{kjj}x_i^2+2a_{kij}x_ix_j}, \qquad (17а)$$

$$\alpha_{jki}=\frac{1+a_{jk}x_k+v_{ji}x_i+a_{jkk}x_k^2+a_{iii}x_i^2+2a_{jik}x_ix_k}{1+a_{kj}x_j+a_{ki}x_i+a_{kjj}x_j^2+a_{kii}x_i^2+2a_{kij}x_ix_j}. \qquad (17б)$$

Уравнения (17а), (17б) имеют всего 15 постоянных; из них только ı нужно высчитать из данных для трехкомпонентной системы. Можно деяться, что в некоторых системах можно будет для их вычисления именить комбинированные приемы.

Распространение этих выводов на четырех- и многокомпонентные темы и на четырех- и многоиндексные уравнения является аналогичм предыдущему решению.

Выводы

При помощи уравнения (1) можно рационально выражать взаимную висимость равновесных составов жидких и газообразных фаз в реальных темах для какого угодно числа компонентов с какой угодно степенью ности. Ясно, что чем большая требуется точность, тем большее число тоянных входит в соответствующие уравнения.

Практическое значение уравнения заключается в том, что оно ограивает количество экспериментальных данных, необходимых для хатеристики системы; большинство постоянных (у двухиндексных уравий все постоянные) можно определить из экспериментальных данных ı бинарных систем. Преимущество этого метода заключается в том, ı его можно применять и к системам, у которых обе фазы являются не еальными.

Высшая химико-технологическая школа
Прага. Чехословакия

ЛИТЕРАТУРА

V. Fried, J. Pick, Chem. listy, 50, 1039, 1956; E. Hala, O. Wilim. Coll. 21, 1535, 1956.
G. Scatchard, S.E. Wood a. J. M. Mochel, J. Phys.Chem.,43,119,1939.
W. F. Dodge, Chem. met. Engng, 35, 624, 1928.
O. Wilim, E. Hala, J. Pick a. V. Fried. Chem. listy, 48, 989, 1954.
E. C. Bromley a. D. Quiggle. Industr. and Engng, Chem., 25, 1136, 1933.
H. H. Steinhauser a. E. H. White. Industr. and Engng. Chem., 41, 2912, 1949.
D. Quiggle a. M. R. Fenske. J. Amer. Chem. Soc., 55, 1829, 1937.

VAPOR — LIQUID EQUILIBRIUM

Eduard Hála (*Praga*)

Summary

An expansion is proposed suitable for expressing to any desired accuracy the mutual endence of the equilibrium compositions of phases in systems with an arbitrary nber of constituents. The number of constants in the appropriate relations increa- naturally with the required accuracy. The practical significance of the expansion s in the fact that it anables the use of algebraic methods in engineering calcula-ns, and that it limits the number of experiments required for the complete charac-ization of the system. In systems of three and more components the majority of the stants can be evaluated from binary data. In the frequent case of two-suffix-equa-ns all the costants can thus be derived. The proposed expansion can be used even systems where both phases are strongly non-ideal.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 1

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ФИЗИКЕ И ФИЗИКО-ХИМИИ КАТАЛИЗА
(Март 1958 г.)

ВЛИЯНИЕ СОРБИРОВАННЫХ ПРИМЕСЕЙ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСИ ЦИНКА

Г. М. Жаброва, В. И. Владимирова и Е. В. Егоров

Влияние микропримесей на свойства гетерогенных катализаторо является общепризнанным фактом. В ряде случаев примеси дозирован вводятся в катализатор путем соосаждения или пропитки и распредел ются как в объеме, так и на поверхности катализатора. Это может пр водить к образованию твердых растворов, микрогетерогенному включени добавок в катализатор и т. д.

Весьма распространенным случаем является сорбция примесей п верхностью катализаторов. Последнее имеет место при осаждении кат лизаторов, где неизбежен контакт образующейся твердой фазы (гидроок сей, солей и т. д.) с растворами электролитов.

Следует заметить, что за исключением ионообменных смол и силик гелей процессы сорбции ионов на катализаторах изучены недостаточн Сорбция на окисных и гидроокисных катализаторах может сопровождат ся растворением самого катализатора. Этот случай типичен для окисей гидроокисей магния, цинка, алюминия, кобальта и др.

В качестве одного из наиболее распространенных представителей тако рода катализаторов нами была выбрана окись цинка. Было проведено из чение зависимости между закономерностями сорбции примесей, ее хара тером, прочностью связи с данным окисным катализатором, химическо природой примесей и их влиянием на активность и селективность кат лизатора. Исследование явилось продолжением ряда работ, проводимы ранее [1—3]. В качестве образца окиси цинка была использована оки цинка марки («ч.д.а.»). Удельная поверхность окиси цинка, определе ная по абсорбции *н*-гептана по БЭТ, равна 7 *м²/г*.

Были исследованы процессы сорбции фосфорной и серной кисло едкого натра, хлористого натрия и сернокислого цинка. Сорбция пр водилась в широком диапазоне концентрации электролитов и концентр ции водородных ионов. Контроль за количеством сорбированных ионо осуществлялся при помощи радиоизотопов: Zn^{65}, Cl^{36}, S^{35}, P^{32}, Na^{2} Параллельно с сорбционными измерениями радиохимически была опр делена растворимость окиси цинка в растворах исследуемых электролито

Заметим, что термин сорбция не совсем точно выражает характер вза модействия электролитов с окисью цинка. Окись цинка и образовавшаяс в водных растворах на ее поверхности гидроокись не только сорбирую электролиты, но и вступают с ними в химическое взаимодействие. Однак для простоты изложения мы будем в дальнейшем употреблять этот терми подразумевая под ним также и химическое взаимодействие электролит с сорбентом.

Было установлено, что характерной чертой сорбции кислот (фосфо ной и серной) на окиси цинка является плохая обратимость. Так, пр разбавлении раствора над окисью цинка в 2—3 раза десорбция не набл

ется. Как ранее было показано [2—3], аналогичный характер имеет и рбция на окиси цинка кислых солей (кислого сернокислого натрия) и солей, гидролизующихся с кислой реакцией (сульфата цинка). Сорбя едкого натра на окиси цинка является полностью обратимой, и при збавлении раствора над адсорбентом десорбционная точка ложится на ответствующий участок изотермы.

Представляло интерес выяснить возможность ионного обмена на окиси нка. Опыты были поставлены с одновременным использованием меда радиоактивных индикаторов и метода отдельных навесок [4], основного на измерении сорбции при постоянной концентрации катионов и анионов и при измерении pH раствора. В качестве нейтральной соли

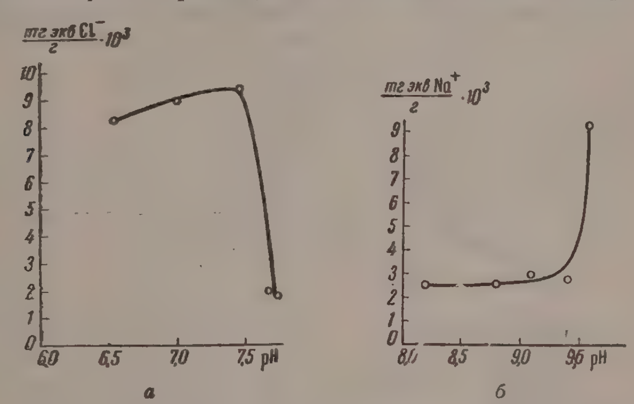


Рис. 1. Зависимость: *а* — анионного и *б* — катионного обмена на окиси цинка от концентрации водородных ионов в растворе

л использован хлористый натрий, к которому добавлялось определене количество соляной кислоты или едкого натра до постоянного объема, ким образом, чтобы при изменении pH в кислой среде концентрация нов хлора была постоянной (0,1 *N*) и при изменении pH в щелочной сре- концентрация ионов натрия оставалась также постоянной (0,1 *N*). Были приготовлены две серии растворов, меченных радиохлором и дионатрием. Навески окиси цинка погружались в меченый раствор и держивались в нем определенное время для установления сорбционго равновесия; после чего определялись концентрации водородных нов в растворах pH-метром ЛП-5 со стеклянным и каломельным электодами и при непрерывном перемешивании мешалкой.

Определение количества ионов натрия и хлора на поверхности окиси нка производилось радиохимически путем измерения радиоактивности бента (окиси цинка), предварительно тщательно промытого диоксаном и в некоторых случаях безводным изопропиловым спиртом. Исследуея система не допускала возможности точного определения количества рбированных ионов натрия и хлора по изменению pH раствора до и сле сорбции вследствие того, что изменение pH обусловливалось не лько процессами ионного обменов, но и растворением образовавшейся дроокиси цинка.

Зависимость анионного и катионного обменов на окиси цинка от pH еды графически представлена на рис. 1,*а* и 1,*б*.

Как следует из приведенных данных, зависимости количества сорбиванных на окиси цинка ионов натрия и хлора от pH соответствующих дных растворов являются характерными для ионного обмена [5]; а енно — количество сорбированных ионов натрия возрастает с увеличеем pH раствора, а количество сорбированных ионов хлора возрастает

с уменьшением pH раствора. Способность окиси цинка к ионному обмен[у] была подтверждена другой серией опытов, в которых меченый радио[-] активной меткой катион или анион, сорбированный по поверхности оки[-] си цинка, обменивался на соответствующий ион в водном растворе элек[-] тролита, приводимого в соприкосновение с окисью цинка. Так был уста[-] новлен достаточно полный обмен (~90%) сорбированных ионов натрия в ионы калия и сорбированных ионов хлора на ионы йода, брома и фтора [6].

Представляло интерес изучить зависимость процессов сорбции кислот и щелочи от pH растворов в более широком диапазоне. Эта зависимост[ь] графически представлена на рис. 2. Как следует из рисунка, количеств[о] сорбируемых электролитов возрастает при pH, большем 9 и меньшем 6,[5].

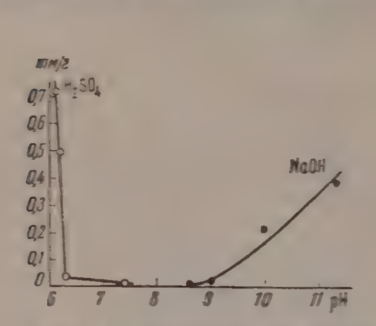


Рис. 2. Зависимость сорбции серной кислоты и едкого натра от изменения pH раствора в широких пределах

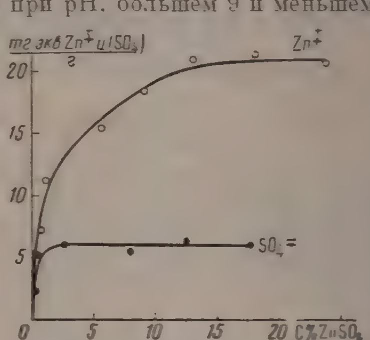


Рис. 3. Изотерма сорбции сульфата цинка, меченного двойной меткой: по цинку и сере, на окиси цинка

Напомним, что область pH от 6,5 до 9,5 соответствует области ионно[го] обмена на окиси цинка. Сопоставляя данные по характеру сорбции кислот и щелочи, в частности, по необратимости сорбции кислоты и обратимост[и] сорбции щелочи с зависимостью сорбции от pH, можно высказать пре[д-] положение, что на окиси цинка, очевидно, имеют место три типа сорбци[и].

Первым типом является необратимая, по-видимому, химическа[я] сорбция в области кислых растворов (pH < 6,5). Это — сорбци[я] анионов из растворов кислот, кислых солей и солей, гидролизующи[х-] ся с кислой реакцией. Необратимый характер сорбции дает основани[е] полагать, что в данном случае имеет место химическое взаимодействи[е] кислых сорбируемых соединений с окисью цинка. При сорбции сульфа[та] цинка на поверхности окиси цинка, по-видимому, образуется в виде нов[ой] фазы основной сульфат цинка — $nZn(OH)_2 \cdot ZnSO_4$, о чем свидетельствую[т] опыты, проведенные с двойной меткой: по радиоцинку и радиосере (рис. 3[)]. Изотерма сорбции, построенная на основании радиохимических измер[е-] ний по Zn^{*2+}, значительно выше построенной на основании измерени[й] $S^*O_4^{2-}$.

Заметим, что образование основного сульфата цинка при взаимоде[й-] ствии сульфата цинка с едким натром в области малых pH было устано[в-] лено И. В. Тананаевым и Н. В. Мзареулишвили [7] методами физик[о-] химического анализа. В нашем случае образовавшийся основной сульф[ат] цинка является устойчивым в растворе сульфата цинка в определенн[ом] интервале концентрации и pH раствора. При отмывке окиси цинка прои[с-] ходит гидролитическое разрушение основного сульфата. Отношени[е] Zn^{2+}/SO_4^{2-} **при этом значительно увеличивается.**

Вторым типом сорбции является химическая обратимая сорбция [в] области щелочных растворов (pH > 9). Этот тип сорбции, по всей вероя[т-] ности, связан с образованием смеси цинката натрия и гидроокиси цин[ка] на поверхности окиси цинка. Можно полагать, что связь цинката натри[я]

)кисью и гидроокисью цинка является непрочной, что приводит к его :орбции при уменьшении концентрации щелочи над окисью цинка.)и отмывке цинкат натрия разлагается с образованием гидроокиси нка и удалением с поверхности окиси цинка большей части ионов натия и гидроксил-ионов.

Наконец, третьим типом сорбции на окиси цинка является ионный мен, имеющий место в области pH от 6,5 до 9,5.

Попытаемся представить возможный механизм как ионообменной сорби на окиси цинка, так и других наблюдаемых типов сорбции.

При погружении окиси цинка в водный раствор, содержащий катионы анионы, происходят сложные электрохимические явления, сопровождающиеся заряжением поверхности и образованием двойного слоя ионов.

Остановимся сначала на поведении окиси цинка, погруженной в воду, содержащую посторонних ионов. Окись цинка при погружении в воду еньшает концентрацию водородных ионов (увеличивает pH раствора) ледствие образования некоторого количества гидроокиси цинка. Через ределенный промежуток времени устанавливает равновесие между дроокисью цинка, находящейся на поверхности окиси цинка и в расоре. Этому равновесию соответствует значение pH, равное по нашим мерениям 8,4, а по измерениям других авторов 8,42 [8].

Возможно предположить при этом протекание следующих реакций двойном слое у поверхности окиси цинка:

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows ZnOH^+ + OH^- \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-; \quad (1)$$

$$Zn(OH)_2 \rightleftarrows [ZnO_2H]^- + H^+ \rightleftarrows ZnO_2^{2-} + 2H^+. \quad (2)$$

Первая реакция связана с уменьшением концентрации водородных юнов (с увеличением pH), вторая — с возрастанием концентрации водоодных ионов (с уменьшением pH). В кислых растворах при низких знаниях pH равновесного раствора будет протекать, в основном, реакция), а реакция (2) будет подавлена; наоборот, в щелочных растворах, обладающих повышенным значением pH, создадутся благоприятные услоия для протекания реакции (2). Упомянем, что аналогичная схема была редложена Б. П. Никольским [9] для объяснения сорбционных свойств дроокиси алюминия.

Можно представить, что в кислых растворах частицы окиси цинка кружены двойным слоем ионов цинка и гидроксил-ионов следующим разом:

ZnO | Zn^{2+} OH^- OH^- | Zn^{2+} OH^- OH^-

В этом случае гидроксил-ионы могут обмениваться на анионы, и ZnO работает, как анионообменник.

Напротив, в щелочных растворах двойной слой у поверхности окиси нка имеет другое строение:

ZnO | ZnO_2^{2-} H^+ H^+ | ZnO_2^{2-} H^+ H^+

Протоны могут обмениваться на катионы и окись цинка работает, как катионообменник.

Таким образом увеличение концентрации гидроксил-ионов в растворе ли уменьшение концентрации водородных ионов сопровождается повыением величины отрицательного заряда поверхности, что должно приодить к увеличению сорбции катионов и выводу ионов водорода из двойого слоя в раствор (т. е. к уменьшению pH раствора после сорбции).

Как следует из зависимости сорбции иона натрия, меченного радионатрием, от pH (рис. 1, *б*), этот вывод подтверждается экспериментальными данными.

В противоположном случае при увеличении концентрации водородных ионов в растворе (и уменьшении концентрации гидроксил-ионов) происходит повышение положительного заряда поверхности окиси цинка, что должно приводить к сорбции анионов и выводу гидроксил-ионов из двойного слоя в раствор (т. е. к увеличению pH раствора после сорбции). Действительно, мы видим на рис. 1,*а* увеличение сорбции хлор-иона, меченного радиохлором, с уменьшением равновесного pH раствора над окисью цинка. После сорбции происходит заметное увеличение pH раствора.

При увеличении концентрации водородных ионов в растворе ($pH<6{,}5$) оболочка гидроокиси цинка растворяется, и начинается образование различных поверхностных соединений цинка.

Переход от сорбции типа анионообменной к химической обратимой сорбции характеризуется резким изломом при $pH = 6{,}5$ на кривой зависимости сорбции от концентрации водородных ионов (рис. 2). Как уже указывалось ранее, при сорбции сульфата цинка в этой области концентрации водородных ионов происходит образование на поверхности окиси цинка новой фазы — основного сульфата цинка.

Как следует из рис. 1,*б*, катионный обмен на окиси цинка совершается в более широком диапазоне pH. Перелом на кривой зависимости количества сорбируемых электролитов от pH начинается при $pH = 9{,}5$ (рис. 1,*б*), что соответствует, очевидно, также образованию новой фазы, а именно — цинката натрия. Связь цинката натрия с гидроокисью и окисью цинка является непрочной, что приводит к десорбции данного соединения при уменьшении pH раствора. При отмывке водой цинкат натрия, по-видимому, разлагается с образованием гидроокиси цинка и удалением большей части ионов натрия и гидроксил-ионов с поверхности.

Таковы закономерности трех типов сорбции, протекающей на окиси цинка в водных растворах электролитов.

Обращаясь к влиянию сорбированных примесей на каталитические свойства окиси цинка, следует заметить, что перед проведением кинетических измерений все исследуемые образцы окиси цинка подвергались прокалке при 550° С, при продувании струи очищенного сухого воздуха. Эта операция обеспечивала разложение образовавшейся гидроокиси цинка и удаление гигроскопической влаги.

Радиометрически было установлено, что при прокалке удаление ионов SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, Cl^- не имело места.

После операции прокалки и дегидратации поверхность образцов окиси цинка с сорбированными ионами хлора, введенными путем анионного обмена, по-видимому, содержала микропримесь хлористого цинка.

Поверхность образцов окиси цинка с введенными путем катионного обмена ионами натрия, по всей вероятности, обогащалась поверхностным раствором окиси натрия в окиси цинка или микровключениями окиси натрия. Что касается химической обратимой сорбции едкого натра на окиси цинка, то после отмывки образцов и прокалки здесь, очевидно, имело место включение примеси по типу катионного обмена. Введение примесей сульфата цинка и фосфорной кислоты приводило к некоторому увеличению удельной поверхности (например до 8,6 *м²/г* для образца $ZnO + 2{,}5\% ZnSO_4$).

Образцы окиси цинка с сорбированными примесями были испытаны на каталитическую активность по отношению к реакции разложения изопропилового спирта как в динамической установке при 270—330° С, так и в адсорбированном слое при 100—170° С.

Данные по каталитическому разложению изопропилового спирта в динамической установке на образцах окиси цинка с различными добавками представлены на рис. 4. Введение добавки сернокислого цинка при-

ило к резкому торможению гидрирования (кривая 1). Наряду с м, в согласии с ранее опубликованными данными [1—3], наблюдалось чительное усиление дегидратирующих свойств окиси цинка.

Примеси ионов хлора и натрия, введенные в катализатор путем ион- о обмена, усиливали дегидрирующие свойства окиси цинка.

Интересно сравнить данные по разложению изопропилового спирта, ученные в динамических условиях с данными, полученными при про- эпии этой реакции в адсорбированном слое (табл. 1).

Таблица 1

зменение селективности ZnO-катализаторов с сорбированными примесями при испытании в динамических условиях и в адсорбированном слое

з-	Катализатор	Динамические условия			Адсорбированный слой		
		t, °C	H_2, %	C_3H_6, %	t, °C	H_2, %	C_3H_6, %
	ZnO без примесей	320	96	4	150	85	15
	$ZnO + Cl^-$ $(8\cdot10^{-3}\frac{мг\text{-}экв}{г})$ 0,028%	320	99	1	150	—	—
	$ZnO + Cl^-$ $(2\cdot10^{-2}\frac{мг\text{-}экв}{г})$ 0,071%	320	99,3	0,7	150	81	19
	$ZnO + Na^+$ $(1\cdot10^{-2}\frac{мг\text{-}экв}{г})$ 0,023%	320	99	1	150	81	19
	$ZnO + ZnSO_4$ (2,5%)	320	12	88	150	57	43
	$ZnO + H_3PO_4$ (0,1%)	320	91,5	8,5	150	77	23

Чистая окись цинка и окись цинка с добавлением ионов натрия и ра, оставаясь преимущественно дегидрирующими катализаторами,

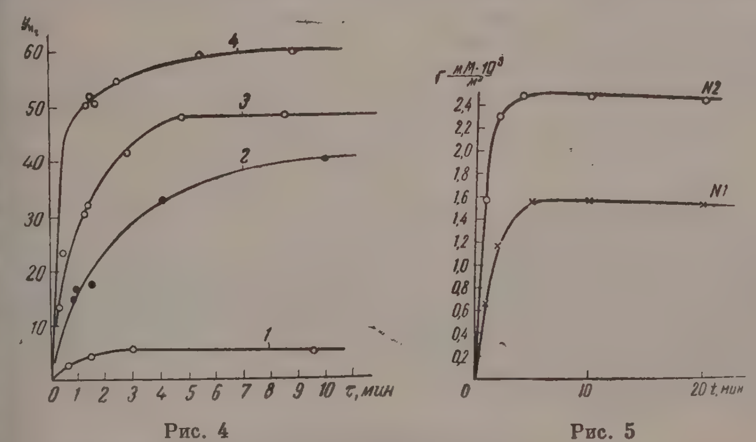


Рис. 4 Рис. 5

4. Кинетические кривые дегидрирования изопропилового спирта при 320° С бразцах окиси цинка, с сорбированными добавками микропримесей: 1 — окись а с добавкой 0,8% $ZnSO_4$; 2 — чистая окись цинка; 3 — окись цинка с добавкой в Na^+($1\cdot10^{-2}$ мг-экв/г), введенных путем катионного обмена из раствора NaCl; окись цинка с добавкой Cl^--ионов ($2\cdot10^{-2}$ мг-экв/г), введенных путем анионного обмена из раствора NaCl

5. Кинетические изотермы сорбции ацетона на окиси цинка при 100° С: 1 — чистая окись цинка; 2 — окись цинка с добавкой 2,5% $ZnSO_4$

ивали при проведении реакции в адсорбированном слое, дегидрати- щие свойства. То же относится и к окиси цинка с добавкой фос- ной кислоты. В противоположность этому образец окиси цинка с

добавкой сульфата цинка, работающий в динамических условиях, в о новном, как дегидратирующий катализатор, в адсорбированном сл изменял селективность в сторону дегидрирования.

Для выяснения закономерностей действия введенных добавок на с лективность и активность окисноцинкового катализатора были поставл ны опыты по изучению хемосорбции как изопропилового спирта, так продуктов, образующихся при его дегидрировании и дегидратации: а тона, водорода, пропилена и воды. Было установлено, что при темпер турах, близких к температуре каталитического процесса в адсорбир ванном слое (100—200° С), хемосорбция водорода и пропилена незнач тельна по сравнению с хемосорбцией изопропилового спирта и ацетон Хемосорбированный ацетон более прочно связан с поверхностью, чем из пропиловый спирт, и только незначительная часть его удаляется п длительной откачке.

При заполнении даже небольшой доли поверхности (0,01—0,1 % хемосорбированным ацетоном наблюдается торможение процесса дегидр рования. На скорость процесса дегидратации хемосорбированный ацет влияет слабее.

Таким образом хемосорбция ацетона является одним из факторс регулирующих селективность окиси цинка по отношению к реакции ра ложения изопропилового спирта.

Кислые добавки, усиливающие дегидратирующие свойства окиси ци ка, оказывают значительное влияние и на хемосорбцию ацетона. К видно из рис. 5, скорость хемосорбции и количество хемосорбированнс ацетона на образце окиси цинка с примесью сернокислого цинка больш чем на чистой окиси цинка.

По-видимому, одной из причин, обусловливающих различное действ изучаемых примесей на селективность окисноцинкового катализатор является различная способность к хемосорбции ацетона образцов оки цинка с введенными примесями и, возможно, различная температурн зависимость десорбции ацетона.

Было установлено, что кинетика процесса дегидрирования изопр пилового спирта в адсорбированном слое подчиняется степенному ура нению, типичному для неоднородной поверхности

$$q = kt^{1/n},$$

где q — прореагировавшее количество спирта; k — константа скорост t — время; $1/n$ — степенной показатель.

Кажущаяся энергия активации дегидрирования, рассчитанная кинетических опытов, проведенных в динамических условиях для чист окиси цинка и для образцов окиси цинка с введенными добавками, бы меньше величины энергии активации, определенной из опытов, проведе ных в адсорбированном слое.

Так, для чистой окиси цинка

$$E_{\text{дин}} = 12{,}5 \ \textit{ккал/моль};$$

$$E_{\text{сл}} = 29{,}0 \ \textit{ккал/моль},$$

для ZnO с добавкой Na_2O (образец 4 табл. 1).

$$E_{\text{дин}} = 11 \ \textit{ккал/моль};$$

$$E_{\text{сл}} = 24 \ \textit{ккал/моль},$$

для ZnO с добавкой $ZnCl_2$(образец 3 табл. 1)

$$E_{\text{дин}} = 15 \ \textit{ккал/моль}:$$

$$E_{\text{сл}} = 25 \ \textit{ккал/моль}.$$

Следует заметить, что в работе О. В. Крылова и Е.А. Фокиной [10], кже имеются данные, указывающие, что величины энергии активации гидрирования изопропилового спирта на сульфиде цинка и окиси цин-, определенные при проведении процесса в динамических условиях, ньше, чем в адсорбированном слое.

Полученные данные позволяют предполагать, что в адсорбированном ое в каталитическом процессе принимают участие центры, характери-ющиеся высокой энергией активации реакции и, по-видимому, хемо-рбции спирта, в то время как участки с меньшей энергией активации акции и хемосорбции заняты хемосорбированным ацетоном.

Таблица 2

Значения констант скорости дегидрирования изопропилогого спирта (в адсорбированном слое) и величин энергии активации без предварительной хемосорбции ацетона и после хемосорбции ацетона. Образец 4 окиси цинка

t,°C	Без предварительной хемосорбции ацетона		Предварительно хемосорбирован ацетон ($\theta = 20$ %)		Хемосорбция спирта, а затем хемосорбция ацетона $k \cdot 10^2$ ($\theta = 3\%$ ацетона)
	$k \cdot 10^2$	$E, \frac{ккал}{моль}$	$k \cdot 10^2$	$E, \frac{ккал}{моль}$	
120	1,27	24,0	0,107	36,0	0,48
150	19		4		
165	22		8		
180	97		30		

Для проверки этого предположения была проведена серия опытов по егидрированию изопропилового спирта на окисноцинковом катализаоре (образец 4), на котором предварительно было хемосорбировано опреленное количество ацетона (около 20% заполнения монослоя). В этом лучае наблюдалось значительное снижение скорости дегидрирования и величение энергии активации с 24 до 36 *ккал/моль*. Опыты, проведенные а том же образце катализатора при последовательном впуске и адсорбии на поверхности сначала спирта, а затем ацетона, также показали одавление реакции дегидрирования. Эти результаты, очевидно, подтверждают высказанное предположение о вытеснении хемосорбированным ацеоном хемосорбированного спирта с центров, характеризующихся малой нергией активации реакции, на центры, характеризующиеся высокой нергией активации реакции

Таким образом наблюдаемые различия в энергиях активации дегидрирования изопропилового спирта при проведении ее в адсорбированном слое динамических условиях можно объяснить неоднородностью поверхности киси цинка и антибатностью энергии активации каталитической реакии и энергии десорбции образующегося продукта реакции — ацетона.

Выводы

1. Методом радиоактивных индикаторов исследованы процессы химиеского взаимодействия и сорбции электролитов на окиси цинка.

2. Установлено, что в зависимости от химической природы, концентраии электролита и pH раствора имеют место три типа сорбции: химичекое взаимодействие, равноценное химической необратимой сорбции; онный обмен и химическая обратимая сорбция.

3. Сорбция электролитов из растворов дает возможность регулировки икрохимического состава поверхности окиси цинка и ее каталитических войств. Так, сорбированные ионы натрия и хлора, введенные путем ионого обмена, сдвигают реакцию разложения изопропилового спирта в торону дегидрирования. Сорбция сернокислого цинка, фосфорной кисло-

ты и других «кислых» примесей приводит к усилению реакции дегидратации.

4. Показано, что при проведении каталитического процесса в адсорбированном слое реакция разложения изопропилового спирта на большинстве исследованных образцов сдвигается в сторону дегидратации по сравнению с динамическими условиями.

5. Энергия активации дегидрирования изопропилового спирта в адсорбированном слое выше, чем энергия активации в динамических условиях.

6. Высказаны соображения о возможном влиянии хемосорбированного ацетона на кинетические закономерности процесса дегидрирования изопропилового спирта и на селективность разложения изопропилового спирта.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, Докл. АН СССР, 92, 569, 1953; 94, 78, 1954.
2. Г. М. Жаброва, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, 8, 209, 1955.
3. Г. М. Жаброва, Успехи химии, 24, 598, 1955.
4. Б. П. Никольский и В. И. Парамонова. Успехи химии, 8, 1935, 1939.
5. Е. А. Матерова и В. И. Парамонова, Сб. «Теория и практика применения ионообменных материалов», т. 5, Изд-во АН СССР, 1955.
6. Г. М. Жаброва и Е. В. Егоров, Радиохимия, 5, 538, 1959.
7. И. В. Тананаев, Н. В. Мзареулишвили, Ж. неорган. химии, 1, 2216, 1956.
8. Л. Г. Майдановская, В. В. Соколов и Ф. К. Волынец, Тр. Томского ун-та, 126, 171, 1954.
9. Б. П. Никольский Ж. физ. химии, 5, 266, 1934.
10. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 3, 266, 1958.

THE EFFECT OF SORBED IMPURITIES ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF ZINC OXIDE

G. M. Zhabrova, V. I. Vladimirova and *E. V. Egorov (Moscow)*

Summary

The chemical interaction and sorption of electrolytes on zinc oxide have been investigated with the aid of the radioactive indicator method. It has been found that depending upon the chemical nature, electrolyte concentration and pH of the solution impurities may be captured in accordance with the mechanisms of chemical interaction, ion exchange and irreversible chemical sorption.

The sorption of impurities from electrolyte solutions makes it possible to control the microchemical composition of the zinc oxide surface and its catalytic properties. Thus the sorbed sodium and chlorine ions incorporated by means of ion exchange shift the reaction of isopropyl alcohol decomposition in the direction of dehydrogenation. Incorporation of zinc sulfate, phosphoric acid and other «acid*» impurities leads to intensification of dehydration.

When the catalytic process is carried out in the sorption layer the selectivity of the former changes in comparison with dynamic conditions. The activation energy of dehydrogenation of isopropyl alcohol in the sorption layer is higher than under dynamic conditions.

Suggestions have been made concerning the possible effect of chemisorbed acetone on the kinetic relationships in the dehydrogenation of isopropyl alcohol.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXXIII 1959 № 11

ИЗОТОПНЫЕ ДАННЫЕ О РОЛИ ПЛОСКИХ ЦЕПЕЙ В СИНТЕЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА

О. А. Головина, М. М. Сахаров, С. З. Рогинский и Е. С. Докукина

Вопрос о роли цепных механизмов в гетерогенном катализе поднят внительно давно [1]. Долгое время этот вопрос отождествлялся с вопсом о роли объемных цепей, зарождающихся на поверхности катаатора и развивающихся в объеме. В результате работ, выполненных в овном советскими исследователями [2], было показано, что гетерогенгомогенные цепи действительно играют существенную роль в ряде просов, но распространенность гетерогенно-гомогенных цепных механиз; в гетерогенном катализе сравнительно невелика и в основном ограивается высокотемпературными процессами.

Вопрос о цепях, полностью развивающихся на поверхности каталиора, до настоящего времени остается неясным. В последнее время к у вновь привлечено внимание исследователей в связи с работой Н. Семенова и В. В. Воеводского [3], рассматривающих плоские цепи один из общих механизмов гетерогенного катализа.

Методы, обычно применяемые в гомогенной кинетике для доказательства цествования цепей, не дают однозначных результатов в гетерогенном ализе, так как резкое влияние микродобавок, света и радиации на скоть гетерогенных каталитических реакций может быть обусловлено не ько цепным механизмом соответствующих процессов, но и изменениями ализатора. Для процессов, в которых по косвенным данным можно дполагать существование закрепленных цепей или цепей нараста[4], перспективным представляется изучение распределения изотопй метки в продуктах реакции. К гетерогенным каталитическим процес такого рода относится синтез углеводородов из CO и H_2.

Цепные схемы наращивания углеродного скелета продуктов синтеза этого процесса неоднократно предлагались ранее [5—7]. Однако убеельных прямых доказательств существования плоских цепей в синтезе еводородов до недавнего времени не было.

Поворотным пунктом в этом отношении явились опыты Куммера и метта с сотр. [8] по синтезу углеводородов с добавлением меченых ртов к смеси CO и H_2, которыми было обнаружено постоянство моляр радиоактивности углеводородов, с несомненностью свидетельствуюе о цепном механизме наращивания углеводородных молекул на поверхти катализатора. Спиртам авторы указанной работы приписывали ь инициаторов цепного наращивания, а всю сумму полученных данных сматривали как подтверждение дегидратационно-конденсационной схе синтеза, предложенной Сторчем, Голамбиком и Андерсоном [7]. этой схеме из CO и H_2 первично возникает оксиметиленовый комплекс, ост углеродного скелета продуктов синтеза происходит в результате етания конденсации дегидратационного типа с гидрированием:

$$\underset{\underset{K}{\|}}{\overset{R\quad OH}{\diagdown\!\diagup}\atop C} + \underset{\underset{K}{\|}}{\overset{H\quad OH}{\diagdown\!\diagup}\atop C} \xrightarrow[-H_2O]{+2H} \overset{R}{\diagdown} CH_2-\underset{\underset{KK}{\|}}{\overset{OH}{\diagup}\atop C}$$

Работа американских исследователей [8] оставила невыясненным ря существенных вопросов. Так, обнаруженное постоянство молярной ра диоактивности могло быть вызвано не инициированием роста углеводород ных молекул, а его обрывом. Остался невыясненным также вопрос, тольк ли меченые спирты могут приводить к постоянству молярной радиоакти ности продуктов синтеза. Опыты с мечеными спиртами были проведен только на железных катализаторах, и потому оставалось неясным, нас колько общей является обнаруженная закономерность.

В предпринятом нами исследовании роли плоских цепей в синтез углеводородов из CO и H_2 круг меченых соединений, добавляемых к ис ходной смеси газов, был расширен, а также было изучено влияние добав ляемых соединений на скорость синте за. В качестве катализатора применял ся Co-катализатор состава 100 Co : 18 ThO_2 : 100 кизельгура, продукты син теза на котором при атмосферном дав лении и температуре 190—200° в ос новном состоят из углеводородов и воды, что существенно облегчает их анализ.

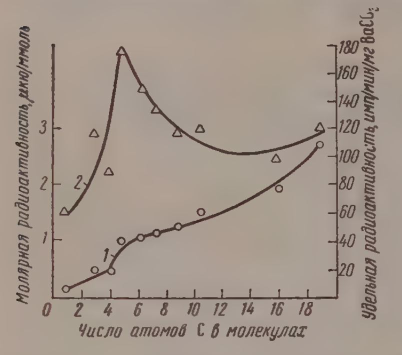


Рис. 1. *1* — молярная и *2* — удельная радиоактивность углеводородов в опыте с добавлением к исходному газу синтеза 4,8 объемн. % меченого C_2H_4 (1,53 *мкю/ммоль*)

Ранее сообщалось о результата опытов с добавлением к исходном газу синтеза малых количеств этил вого спирта, ацетальдегида, метилфор миата и этилена, меченных C^{14}, кото рые подтвердили существование цепе нарастания на поверхности Co-ката лизатора в синтезе углеводородов и CO и H_2 [9—11]. Постоянство молярной радиоактивности углеводородо было обнаружено не только при добавлении этилового спирта к исходно смеси газов, но и в опытах с добавлением малых количеств ацетальдегид и этилена, причем было установлено большее участие этилена в образо вании углеводородов по сравнению с этиловым спиртом. Это позволил сделать вывод, что для цепного наращивания углеводородных молекул н Co-катализаторе дегидратационно-конденсационная схема неверна.

В последнее время мы исследовали синтез углеводородов над Co-ката лизатором с добавлением к исходной смеси газов (CO : $2H_2$) пропилен и более значительных количеств этилена, меченных C^{14}. Опыты, как и ран ше, проводились в струевой установке при 195° и объемной скорости подач газа 80—100 час$^{-1}$. В реактор загружалось 25 *мл* катализатора. Как показы вает рис. 1, при повышении концентрации этилена до 4,8 объемн. % при близительное постоянство молярной радиоактивности соблюдается лиш для углеводородов C_5 — C_9. Для более тяжелых углеводородов молярна радиоактивность растет с увеличением молекулярного веса. Это говори против обрыва цепей как причине постоянства молярной радиоактивно сти в прежних опытах [11] с меньшим содержанием этилена и показывает что этилен уже при сравнительно небольшой концентрации в исходно смеси газов наряду с участием в реакциях инициирования начинает участ вовать и в реакциях роста углеводородных молекул. Участие в послед них, как следует из работ Я. Т. Эйдуса и Н. Д. Зелинского с сотр., стано вится преобладающим при дальнейшем повышении концентрации этилен до условий, соответствующих его гидроконденсации с CO [12]. Таким об разом существует непрерывный переход от функций этилена в синтинов процессе к его функциям в реакции гидроконденсации олефинов с окись углерода.

Как следует из сопоставления молярной радиоактивности исходно этилена (1,53 *мкю/ммоль*) и углеводородов C_5 — C_9 (~1 *мкю/ммоль*, рис. 1),

менее, чем каждая из 1—2 молекул этих углеводородов образовалась участием меченого этилена. В состав каждой молекулы более тяжелых леводородов входила в среднем более чем одна молекула этилена, так их молярная радиоактивность превосходила молярную радиоактивность исходного этилена. Существенно, что, несмотря на такое значительное участие этилена в образовании углеводородов, выход жидких углеводородов в этом опыте практически не отличался от выхода их в опытах добавлением 0,8 и 1,45 объемн. % этилена (соответственно 8,2; 7,5 и г на 100 *л* исходной смеси газов), в которых этилен участвовал в образовании соответственно каждой из 10 и каждой из 4—5 молекул углеводородов [11]. Этот результат указывает на отсутствие влияния малых

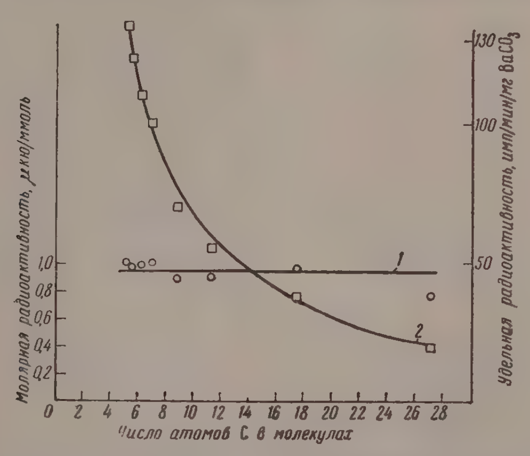


Рис. 2. *1* — молярная и *2* — удельная радиоактивность углеводородов в опыте с добавлением к исходному газу синтеза 1,5 объемн. % меченого C_3H_6 (11,0 μ *кю/ммоль*)

личеств этилена на скорость синтеза при сравнительно больших глубинх превращения CO (70—75%). Нам не удалось обнаружить влияния бавления этилена на скорость синтеза и при значительно меньших глунах превращения CO (4—5%). В этой связи отметим, что по данным следних работ Эмметта с сотр. [13] малые количества спиртов, добавемые к смеси CO и H_2, также не оказывают заметного влияния на скость синтеза. Неожиданное отсутствие влияния на скорость синтеза мых добавок этилена, способного, как было показано ранее [11], иницировать рост углеводородных молекул, становится понятным, если допусть, что образование радикала, инициирующего цепи, из этилена проходит со скоростью, близкой к скорости образования этого радикала посредственно из CO и H_2 при полном заполнении активных центров, дущих синтез.

Результаты опыта с меченым пропиленом свидетельствуют, что способсть участвовать в инициировании цепей нарастания, по-видимому, вляется общим свойством олефинов. При добавлении 1,5 объемн. % пропилена к исходной смеси газов, молярная радиоактивность синтезированных углеводородов C_5 и выше, так же как и в соответствующих опытах этиленом, практически не зависит от длины молекул (рис. 2). Однако ропилен заметно уступает этилену в степени участия в синтезе углеэдородов. При той же концентрации в исходной смеси газов этилен превращается в углеводороды C_5 и выше на 19%, участвуя в образовании каждой из 4—5 молекул углеводорода, пропилен превращается соответственно на 5% и участвует в образовании лишь одной из каждых 12 син-

тезированных молекул. Пониженная инициирующая способность проп[илена], возможно, обусловлена неравноценностью углеродных атомо[в], связанных двойной связью, которая может быть причиной образовани[я] из него радикала или ионорадикала (наряду с радикалом, идентичн[ым] радикалу из этилена), значительно менее активного как инициатор це[пи] нарастания, чем радикал, образующийся из этилена.

Рядом исследователей было высказано предположение, что синтез угл[е]водородов из CO и H_2 протекает через промежуточное образование карб[и]дов, возникающих при взаимодействии CO с металлом катализатора [7]. Пре[д]ставлялось интересным выяснить, не может ли карбидный углерод, анал[о]гично спиртам, этилену и пропилену, участвовать в инициировании рос[та] углеводородных молекул. Дл[я] этого был проведен синтез угл[е]водородов из CO и H_2 над Co-к[а]тализатором (6,8 *г*), предварит[е]льно обуглероженным на 21 % [(в] расчете на Co_2C) окисью угл[е]рода, меченной C^{14}. При пр[о]должительности синтеза 60 ча[с] и объемной скорости подач[и] смеси CO : $2H_2$ 140 час.$^{-1}$ су[м]марная радиоактивность жид[]ких углеводородов составил[а] 27% от исходной радиоакти[в]ности карбида. Распределени[е] радиоактивности между угл[е]водородами, синтезированным[и] над обуглероженным катализа[]тором, показано на рис. 3*.

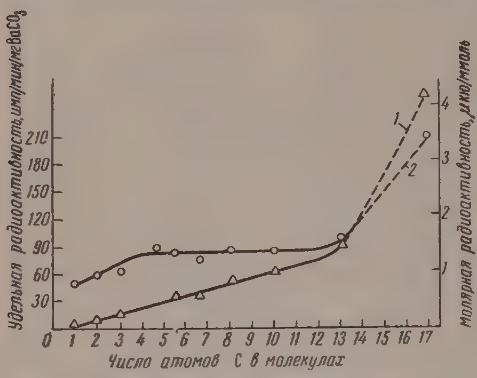


Рис. 3. Распределение радиоактивности в углеводородах, полученных из смеси 1 CO : : $2H_2$ над обуглероженным меченой CO (45 *мкю/ммоль*) Co — ThO_2-катализатором (*1* — удельная радиоактивность, *2* — молярная радиоактивность)

Линейный рост молярно[й] радиоактивности углеводоро[]дов с увеличением длины и[х] молекул в интервале C_1— C_{13} свидетельствует, что карбидный углеро[д] может участвовать в росте углеводородных молекул. Однако заме[т]ная радиоактивность, обнаруженная в непрореагировавшей CO (~19[%] от исходной радиоактивности углерода, вошедшего в состав катализа[]тора), позволяет считать возможным участие карбидного углерода [в] синтезе углеводородов вследствие его предварительного обмен[а] углеродом с CO, возможно, по реакции, обратной реакции 2CO + 2Co→Co_2C + CO_2 [14].

Полученные нами изотопные данные позволяют сделать вывод, чт[о] рост углеводородных молекул на поверхности Co-катализатора проис[]ходит за счет цепного присоединения CO к метиленовой или метинно[й] группе, которой оканчивается недостроенная углеводородная молекул[а] и которая, будучи связанной с катализатором, сохраняет свойства ради[]кала или ионорадикала. Такой радикал или ионорадикал, регенерирую[]щийся после каждого акта присоединения, может образоваться как пр[и] адсорбции спиртов, так и олефинов, причем образование активных фор[м] из олефинов происходит легче. Именно этой способностью олефинов прев[]ращаться на поверхности катализатора (S) в радикал типа $S\ldots\dot{C}H_2$— R (S—$\dot{C}H$—R) или ионорадикал типа $\bar{S}\ldots\overset{+}{C}H_2$— R ($\bar{S}$—$\overset{+}{C}H$—R), по-види[мому]

---

* Величины удельной и молярной радиоактивности метана, показанные на гра[]фике, отвечают средней его радиоактивности с начала образования жидких углеводо[]родов на катализаторе. С учетом метана, выделенного из неконденсирующихся газо[в] в период образования на катализаторе лишь газов и воды (~3% от всего количеств[а] метана), его средняя молярная радиоактивность равна 0,15 *мкю/ммоль*.

му, обусловлено инициирование ими роста углеводородных молекул, наруженное методом радиоактивных индикаторов.

Подробно вопрос о возможных схемах механизма синтеза углеводородов из CO и H_2 рассмотрен одним из нас в другом месте [15]. Хотя я составления детальной схемы процесса необходимы дополнительные следования, мы считаем возможным предложить, в порядке обсужденя, следующую схему процесса для случая его инициирования этиленом, зволяющую достаточно полно объяснить известные экспериментальные кты:

$$1.\quad S + C_2H_4 \rightarrow S\Big\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \rightarrow \overset{-}{S} - \overset{+}{C}H - CH_3$$

π-комплекс

$$2.\quad \overset{-}{S} - \overset{+}{C}H - CH_3 + CO \rightarrow \overset{-}{S} - \overset{+}{C}H - CH_3 \;(\text{с мостиком } \searrow C=O \swarrow)$$

$$\overset{-}{S} - \overset{+}{C}H - CH_3 \xrightarrow{+H_2} CH_3 - CH_3$$

$$3.\quad \overset{-}{S} - \overset{+}{C}H - CH_3 \;(\text{с мостиком } \searrow C=O \swarrow) + H_2 \rightarrow \overset{-}{S} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{+}{C}} - CH_2 - CH_3$$

$$4.\quad \overset{-}{S} - \underset{\displaystyle OH}{\overset{+}{C}} - CH_2 - CH_3 + H_2 \begin{cases} \nearrow CH_2CH_2CH_2OH \\ \searrow \overset{-}{S} - \underset{\displaystyle H}{\overset{+}{C}} - CH_2 - CH_3 + H_2O \text{ и т. д.} \end{cases}$$

Как изотопные, так и кинетические данные пока не дают указаний эстафетную передачу реакции от одной цепи нарастания к другой, придящую к последовательному образованию нескольких молекул продукз из одного начального центра роста углеводородных молекул на поверхсти катализатора.

Выводы

1. Изучено распределение радиоактивности между углеводородами, итезированными из CO и H_2 над кобальт-ториевым катализатором при бавлении к исходной смеси газов этилена и пропилена, меченных C^{14}; учено также распределение радиоактивности между углеводородами, тезированными из CO и H_2 над этим же катализатором, обуглероженм меченой окисью углерода.

2. Показано, что этилен при концентрации его в исходном газе объемн. % наряду с участием в реакциях инициирования участвует такв реакциях роста углеводородной цепочки.

3. Показано, что пропилен, аналогично этилену, способен участвовать реакциях инициирования роста углеводородных молекул.

4. Установлено, что карбидный углерод может участвовать в реакциях ста углеводородных молекул. Высказано предположение, что участие бидного углерода в росте углеводородных молекул обусловлено предительным обменом карбидного углерода с окисью углерода.

5. Предложена этапная схема процесса образования углеводородов CO и H_2 над кобальт-ториевым катализатором для случая инициирования процесса молекулами этилена.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Поляков, Изв. ИФХ АН СССР, 1, 212, 1925.
2. Н. Н. Семенов, Цепные реакции, ОНТИ, 1934; Я. Б. Зельдови С. З. Рогинский, Ж. физ. химии, 4, 132, 1932; Z. phys. Chem., 18, 36 1932; М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, Ж. физ. х мии, 20, 1325, 1946; П. Ю. Бутягин, С. Ю. Елович, Докл. АН ССС 54, 607, 1946.
3. Н. Н. Семенов, В. В. Воеводский, Гетерогенный катализ в хим ческой промышленности, Госхимиздат, 1955, стр. 233; В. В. Воеводски Проблемы кинетики и катализа, 8, 97, 1955; В. В. Воеводски Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Вопросы химической к нетики и катализа и реакционной способности, 1955, стр. 423.
4. С. З. Рогинский, Изотопы и излучения в химии, М., 1958, стр. 42.
5. E. F. G. Herington, Trans. Faraday Soc., 35, 947, 1939.
6. Я. Т. Эйдус, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 65, 1943; Успехи химии, 2 54, 1951.
7. Г. Сторч, Н. Голамбик, Р. Андерсон, Синтез углеводородов окиси углерода и водорода, ИЛ, 1954, стр. 480—500.
8. J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, P. H. Em mett, J. Amer. Chem. Soc., 73, 564, 1951; J. T. Kummer, P. H. Emmet J. Amer. Chem. Soc., 75, 5177, 1953.
9. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Э дус, Докл. АН СССР, 108, 253, 1956.
10. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Э дус, Е. С. Докукина, Проблемы кинетики и катализа, 9, 76, 1957.
11. О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. С харов, Я. Т. Эйдус, Докл. АН СССР, 112, 864, 1957.
12. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий, Н. И. Е шов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 110, 1949.
13. W. Keith Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, J. Amer. Chem. So 79, 2983, 2989, 1957.
14. J. J. Mitchell, J. Chem. Phys., 21, 1153, 1953.
15. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 10, 1959.

ISOTOPIC DATA ON THE PART PLAYED BY TWO-DIMENSIONAL CHAINS IN THE SYNTHESIS OF HYDROCARBONS FROM CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN

O. A. Golovina, M. M. Sakharov, S. Z. Roginsky and *E. S. Dokukir*

(Moscow)

Summary

The distribution of radioactivity between hydrocarbons synthesized from CO a H_2 over a cobalt-thorium catalyst on addition of labelled ethylene and propylene to t initial gas mixture has been investigated. A study has also been made of the distributi of radioactivity between hydrocarbons synthesized from CO and H_2 over a catalyst ca bonized with labelled carbon monoxide. An increase in radioactivity with increasi length of molecules has been revealed in the experiment with labelled ethylene additio and in the experiment with the carbided catalyst. The molar radioactivity of hydroca bons in the experiment in which 1.5% labelled propylene was added was found to be co stant and not to depend upon the length of the molecules. The results obtained show th ethylene, in 4.8% concentration in the initial gas, besides participation in initiati reactions also takes part in reactions of molecular chain growth and that propylene pa ticipates in initiation of chain growth of hydrocarbon molecules.

It has been suggested that the participation of carbide carbon in hydrocarbon mol cule growth as revealed by the tracer atom method, is due to preliminary exchange of ca bide carbon with carbon monoxide. A stepwise mechanism has been proposed for t process of formation of hydrocarbons from CO and H_2 over a Co — ThO_2 cataly for the case when the process is initiated by ethylene molecules.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

О МЕХАНИЗМЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО КРЕКИНГА ЭТАНА

А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский и В. Б. Титов

Задачей настоящей работы являлось выяснение механизма реакции кре-нга углеводородных газов при температурах 770—890° С. Изучению канизма крекинга при более низких температурах (550—700°) в послед- время было посвящено большое число работ [1—7]. В области же бо- высоких температур (700—900°) такие исследования почти полностью утствуют. Между тем именно эта область температур является наиболее тересной с прикладной точки зрения, так как пиролиз углеводородных ов в промышленности ведут при этих высоких температурах.

Для решения поставленной задачи нами была разработана специаль- методика эксперимента с использованием меченых атомов. Для доста-но быстрого нагрева газа и сохранения постоянства температуры по ине зоны реакции был применен интенсивный теплообмен с «кипящим оем» порошкообразного теплоносителя, не применявшийся до послед-о времени в кинетических исследованиях подобного рода. Использова- кипящего слоя значительно облегчает также обработку экспериментов, к как в этом случае происходит интенсивное перемешивание продуктов выравнивание их концентраций вдоль реакционной зоны, и сложная стема дифференциальных уравнений, описывающих совокупность проте-ющих при крекинге процессов, заменяется на систему конечных урав-ний, точное решение которых не вызывает серьезных затруднений.

Применение меченых атомов позволило проследить некоторые элемен-ные реакции, протекающие при крекинге, а упрощение метода расчета связи с проведением реакции в «кипящем слое» дало возможность вы-лить константы скорости суммарной реакции и некоторых элементар-х процессов, а также определить энергии активации этих процессов и центрации радикалов в изученной системе.

Изучение проводилось [8, 9] на смесях C_2H_6 с небольшими добавками 2%) меченого метана $C^{14}H_4$ в проточной вакуумной установке при дав-нии ~90 *мм* рт. ст.

Схема установки приведена на рис. 1.

Смесь исходных газов хранилась в колбах *5*, общая емкость которых составляла мерно 40 *л*. Подача газов из колб *5* в реактор осуществлялась через краны с капил-рами разного диаметра. Скорость подачи газов определялась по показанию рота-тра *1*. Ошибка в определении скорости по показанию ротаметра в таких условиях чно не превышала 3%. Основной частью рабочей установки являлся кварцевый ктор *10*. Нижняя часть его *11*, наполненная осколками кварца, служила подогре-елем. Температура здесь поддерживалась на 300—350° С ниже, чем в реакционной е. Непосредственно крекинг осуществлялся в средней части реактора, заполненной лоносителем — корундом. Диаметр частиц корунда варьировался от 0,1 до 0,8 *мм*, зависимости от скорости газового потока. Для быстрой остановки реакции после хода газа из псевдоожиженного слоя в реактор сверху над слоем подавалась холод- углекислота из колбы 7 в соотношении крекируемый газ /углекислота = 1/6 по у. Измерение температуры в нижней и верхней частях реакционной зоны, а также реакционной зоной производилось голым спаем платино-платинородиевых термо-р *9*, *15*. Показания термопар записывались быстродействующим электронным по-

тенциометром ЭПП-09. Точность задания температуры во время опытов составл$\pm$ 2—3°. Давление в реакторе определялось манометром и поддерживалось постным при помощи специального клапана *30* [10].

Перед началом опыта установка откачивалась диффузионным вакуумным нсом до 10^{-4} *мм* рт. ст., а реактор нагревался до нужной температуры. Затем газ из колб *5* через капиллярные краны *2* пускался в реактор, а сверху в зону над псеожиженным слоем подавалась углекислота для охлаждения. Температура над рекционной зоной поддерживалась на 200—250° ниже, чем в реакционной зоне. При этом специальными опытами было проверено, что углекислота не попадала в реакционную зону, и продукты конверсии углекислоты CO и H_2O в выходящих из реактора газах не обнаруживались.

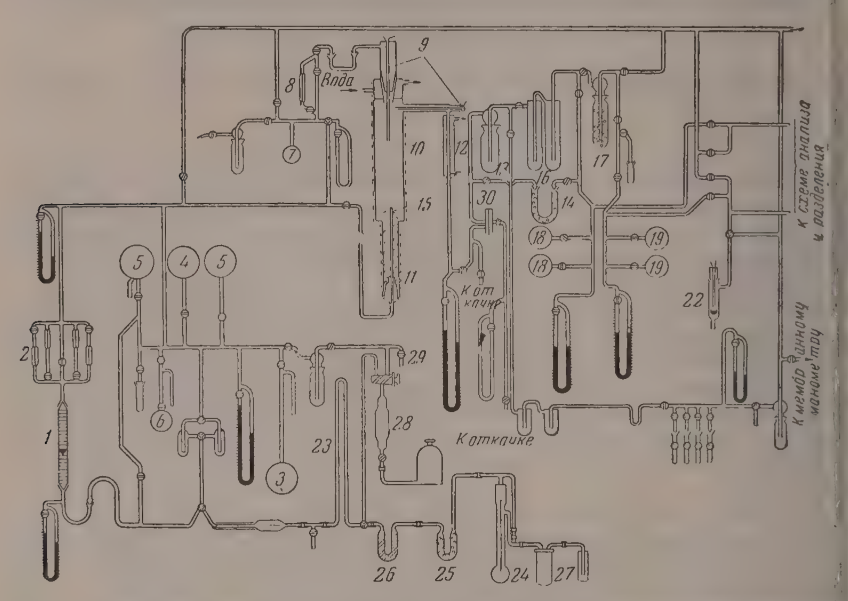


Рис. 1. Схема установки для крекинга. *1* — ротаметр; *2* — система капилляров с кр нами; *3*, *4*, *5* — емкости с исходными газами; *6* — емкость для хранения C^*H_4; *7* — емкость с CO_2; *8* — капилляр для подачи CO_2; *9*, *15* — термопары; *10* — реактор; *11* — подогреватель; *12* — холодильник; *13*, *16*, *20* — ловушки; *14* — ловушка с аскаритом; *17* — ловушка с активированным углем; *18*, *19* — колбы для хранения полученн газов; *21* — пальцы на шлифах; *22* — пипетка с платиновой петлей для сожжен газов; *23* — колонка с углем для хроматографической очистки C^*H_4; *24* — реомет *25*, *26* — осушительные трубки; *27* — сосуд Дьюара с твердой углекислотой; *28* — б ретка для отбора исходного C^*H_4 для очистки; *29* — линия для отбора C^*H_4; *30* клапан для поддержания постоянного давления в реакторе.

Первые порции выходящего газа пускались в холостую линию, пока в реакто не устанавливался стационарный поток газа. При этом регулировкой краном давлен в реакторе поддерживалось на 10—15 *мм* ниже давления в клапане, вследствие че продукты реакции не проходили через клапан в рабочую линию. После установлени стационарного потока холостая линия отключалась, давление в реакторе возрастал и клапан открывался. Одновременно включался секундомер. Отбор газа продолжал обычно 10—30 сек.

Проходящие через клапан продукты реакции направлялись в ловушки. Перв три ловушки *13*, *16* охлаждались жидким азотом и служили для улавливания конде сирующихся газов. Метан и водород собирались в четвертой ловушке *17*, наполненн активированным углем и также охлаждаемой жидким азотом. После окончания опы первые три ловушки отключались от четвертой, и газ размораживался в колбы известного объема. Для полной десорбции метана и водорода с угля четвертая ловуш длительное время прогревалась печкой при 200—250° С. Выделившиеся CH_4 и собирались в колбы *19* известного объема. Затем конденсирующаяся фракция оч щалась от углекислоты пропусканием ее через ловушку с аскаритом *14*.

После окончания опыта реактор наполнялся кислородом и в нем выжигался ко при 700° С. Затем кислород прокачивался через ловушки, охлаждаемые жидким аз

где вымораживалась углекислота от сгоревшего кокса. После операции выжи… кокса реактор наполнялся водородом и выдерживался при 900° 1, 5—2 часа для …ния следов кислорода.

Исходная смесь этана и активного метана составлялась по давлению и приготов…сь сразу на большую серию опытов. Основная часть опытов была проведена на …х

$$98\%\ C_2H_6 + 2\%\ C^{14}H_4 \left(\text{активность } 5{,}35\cdot 10^3 \frac{\text{имп}}{\text{см}^3\ \text{исх. смеси}}\right)$$

$$97{,}0\%\ C_2H_6 + 3{,}0\%\ C^{14}H_4 \left(2{,}83\cdot 10^4 \frac{\text{имп.}}{\text{см}^3\ \text{исх. смеси}}\right).$$

Этан получался электролизом уксуснокислого натрия. Очистка его осуществля… путем пропускания через бромную воду, щелочь и осушительную смесь и много…ого вымораживания в жидком азоте с откачкой неконденсирующихся примесей. …дный этан не содержал примесей в пределах точности хроматографического ана…

Для анализа состава реакционных смесей и разделения их на отдельные компо…ы с учетом известных литературных данных была разработана хроматографиче… методика, и собран прибор, позволявший проводить операции отбора и замера в вакууме с высокой степенью точности. Использованный метод позволял анализи…ть и количественно выделять из смеси следующие компоненты: H_2, CH_4, CO, …, C_2H_2, C_3H_8, C_3H_6, $н$-C_4H_{10}, i-C_4H_{10}, C_4H_8, C_4H_6.

Подробное описание прибора и метода анализа здесь не приводится, так как оно …тся в работах [11].

Активности полученных продуктов определялись в счетчиках Гейгера-Мюллера …треннего наполнения.

Исходя из общепринятой [6] радикально-цепной схемы крекинга, …ассматриваемом случае необходимо учитывать следующие реакции:

$$C_2H_6 \to CH_3, \quad k_1; \tag{1}$$

$$CH_4 \to H + CH_3, \quad k_1'; \tag{1'}$$

$$\left.\begin{aligned} R_1' + R_2H &\to R_2' + R_1H, \quad k_2 \\ CH_3 + C_2H_6 &\to CH_4 + C_2H_5, \quad k_{2(CH_3,M)} \end{aligned}\right\}, \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned} R_1' + R_2' &\to R_1R_2, \quad \bar{k}_3 \\ CH_3(C_2H_5) + CH_3 &\to C_2H_6, \quad k_3 \\ H + H + M &\to H_2 + M, \quad k_3' \end{aligned}\right\}; \tag{3}$$

$$C_2H_5 \to C_2H_4 + H, \quad k_4; \tag{4}$$

$$C_2H_6 \to C_2H_4 + H_2, \quad k. \tag{5}$$

Поскольку крекинг проводился в условиях полного или почти полно… перемешивания, для определения концентраций различных продуктов …ходу реакции достаточно написать уравнения сохранения. Так, для …$_6$] имеем

$$[C_2H_6]_0\, w_0 F = [C_2H_6]\, wF + k\,[C_2H_6]\, V\varepsilon, \tag{6}$$

$[C_2H_6]_0$ — концентрация этана на входе, $[C_2H_6]$ — концентрация на …оде из реактора, w_0 — отнесенная к температуре реакции скорость …вого потока на входе в кипящий слой, w — средняя линейная ско…ть газового потока в кипящем слое, F — сечение реактора, V — объем …ящего слоя, ε — доля свободного объема, k — суммарная константа …ости крекинга этана.

Из (6) получаем

$$\frac{[C_2H_6]_0}{[C_2H_6]\,\alpha} = 1 + kt, \tag{7}$$

$\alpha = w/w_0$ — коэффициент расширения газа в результате крекинга, $V\varepsilon / wF$ — приведенное время реакции.

Аналогичным образом можно написать соответствующие уравнения для св... продуктов

$$[CH_3] = \frac{2k_1[C_2H_6]\,t + k_2[R]\,t\,[CH_4]}{1 + k_{2(CH_3,\ M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t}, \qquad (8)$$

где $[R] = [H] + [CH_3] + [C_2H_5] + \cdots$; $[M]$ — общая концентрация молекул;

$$[\overset{*}{CH_3}]\,* = \frac{k_2[\overset{*}{CH_4}][R]\,t}{1 + k_{2(CH_3,\ M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t}; \qquad (9)$$

$$[C_2H_5] = \frac{k_2[C_2H_6][R]\,t}{1 + k_{2(C_2H_5,\ M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t + k_4t}; \qquad (10)$$

$$[R] = \frac{1}{4\bar{k}_3t}\left(\sqrt{1 + 16k_1\bar{k}_3t\,[C_2H_6]} - 1\right); \qquad (11)$$

$$\Delta = [\overset{*}{CH_4}]_0 - [\overset{*}{CH_4}]\,\alpha = [\overset{*}{CH_4}]_0k_2[R]\,t\left(1 - \frac{k_{2(CH_3,\ M)}[M]\,t}{1 + k_{2(CH_3,\ M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t}\right), \qquad (12)$$

где Δ/α — сумма активностей единицы объема ($см^3$) продуктов крекинга, к... метана, $[\overset{*}{CH_4}]_0$ и $[\overset{*}{CH_4}]$ — начальная и текущая концентрация меченого метана.

Константа скорости цепного образования C_2H_4 из C_2H_6 по реакции (4) оп... ляется формулой:

$$k_c = \frac{k_4[C_2H_5]}{[C_2H_6]} = \frac{k_4k_2[R]\,t}{1 + k_{2(C_2H_5,\ M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t + k_4t}. \qquad (13)$$

Рассмотрим теперь опытные данные (табл. 1). Значения суммарной ко... станты крекинга k определялись по формуле (7) и оказались равны... 0,5 сек.$^{-1}$ при 770° С, 6 сек.$^{-1}$ при 840° С и 31 сек$^{-1}$ при 890°. Эти значе... не изменялись с увеличением глубины превращения (рис. 2). Таким об...

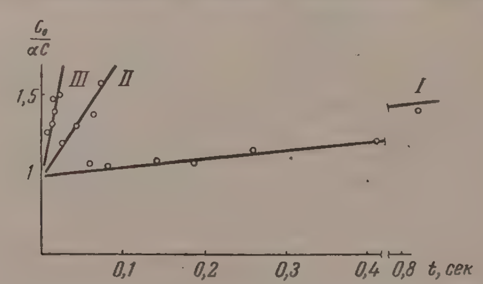


Рис. 2. Зависимость $\frac{C_0}{\alpha C} = \frac{[C_2H_6]_0}{\alpha\ [C_2H_6]}$ от t: I — 770°; II — 840°; III — 890° С

разом, в указанных условиях не наблюдалось известное для более низ... температур явление самоторможения реакции. По найденным значени... k была вычислена энергия активации суммарного процесса —82±2 ккал... Это значение примерно на 12—13 ккал больше энергии активации, опре... деленной для более низких температур, что может быть объяснено из... нением механизма крекинга в указанной области температур. В газах кре... кинга были найдены также C_3H_8, C_3H_6, газы фракции C_4, C_2H_2. Количе... ва этих продуктов составляли 0,05% — 0,1%.

Кинетика накопления последних продуктов снималась только по из... нению активности в соответствующих фракциях (табл. 3). Распределе... активности в продуктах крекинга представлено в табл. 2.

---

* Звездочкой отмечены молекулы и радикалы, содержащие атом C^{14}.

Таблица 1

Приведенное время конт., сек.	T, °C	α	Состав отходящих газов в объемн. %*				
			C_2H_6	C_2H_4	CH_4	H_2	кокс (CO_2)
0,060	768	1,06	86,6	5,4	2,6	5,05	0,35
0,080	772	1,055	88,7	4,4	2,5	4,3	0,1
0,14	771	1,075	84,5	6,9	2,8	5,4	0,4
0,185	770	1,13	79,7	8,6	2,5	8,6	0,3
0,26	770	1,12	76,1	10,3	2,5	10,3	0,4
0,415	770	1,17	68,7	14,2	3,4	13,3	0,4
0,72	770	1,23	60,0	19,5	2,8	16,7	1,0
0,82	772	1,36	51,0	22,4	4,1	21,7	0,8
0,008	842	1,04	89,0	4,5	1,96	4,1	0,4
0,026	838	1,17	69,4	14,3	3,0	13,1	0,2
0,0415	841	1,25	59,5	18,3	4,0	17,9	0,3
0,0625	838	1,27	55,7	21,1	3,9	19,0	0,3
0,0735	838	1,38	45,3	25,6	4,4	24,2	0,4
0,0078	890	1,19	63,54	18,7	2,2	15,5	0,06
0,0117	890	1,23	58,8	20,5	3,2	17,4	0,1
0,0152	892	1,34	48,6	24,1	3,4	23,7	0,2
0,0156	890	1,38	50,2	22,5	4,2	22,6	0,5
0,0192	893	1,35	47,5	25,1	3,7	23,55	0,15

* Состав исходной смеси при 770 и 840°, 98% C_2H_6 + 2% CH_4^*; при 890°, 97,0% H_6 + 3,0% CH_4^*.

Таблица 2

Приведенное время контакта, сек.	T, °C	$\frac{\text{Активность полученных газов}}{\text{Активность исходной смеси}} \cdot 10^5$*				
		C_2H_6	C_2H_4	C_3	C_4	CO_2 (кокс)
0,14	770±2	7,1±3,3	5,4±1,5	15,8	0,14	2,8±0,1
0,185	770±2	8,6±3,7	7,9±1,9	38	0,65	—
0,260	770±2	14,4±5,6	13,3±2,8	42,5	1,64	3,9±0,2
0,415	770±2	19±4,7	22±1,9	74	3,5	6,35±0,4
0,82	770±2	24±5,6	52±3,7	131	10,3	17,2±0,9
0,008	840±2	10,85±5	9,32±0,5	—	—	5,05±0,6
0,026	840±2	80,5±5	67,2±2	—	—	14,4±0,6
0,0415	840±2	80,5±3	93,5±5	140	—	28,8±0,3
0,0625	840±2	86±4	107±3	—	—	30,7±1,5
0,0735	840±2	75±4	135±5	250	—	—
0,0078	890±2	87	146,5	248	9,75	0,35
0,0117	890±2	99	162	271	13,9	4,25
0,0152	890±2	126	247	400	24,2	17,3
0,0156	890±2	124	254	402	24	14,2
0,0192	890±2	138	297	477	39,5	—

* В тех случаях, когда ошибка в измерении активности не указана, она не превышает 3%. В опытах при 840° активность фракций C_3^* и C_4^* определялась только в двух опытах. Удельная активность фракции C_3^* была очень высока и составляла 300—600 *имп/мм мин.* при 770° и 1000—3000° *имп/мм мин.* при 890°. Удельные активности остальных продуктов составляли: фракции C_4^* — 50—150 *имп/мм мин.*, кокса — 10—60 *имп/мм мин.*, этана 0,1 — 1,5 *имп/мм мин.*, этилена 1—6 *имп/мм мин.*

Табли

Состав фракции C_3^* и C_4^*

$$A = \frac{\text{Активность газа на } см^3 \text{ получ. смеси}}{\text{Активность исходной смеси } (см^3)} \cdot 10^8$$

T, °C	t, сек.	$A_{\Sigma C_3}$	C_3H_8		C_3H_6		$A_{\Sigma C_4}$	C_4H_{10}		C_4H_8		C
			$A_{C_3H_8}$	% от $A_{\Sigma C_3}$	$A_{C_3H_6}$	% от $A_{\Sigma C_3}$		$A_{C_4H_{10}}$	% от $A_{\Sigma C_4}$	$A_{C_4H_8}$	% от $A_{\Sigma C_4}$	A_{C_4H}
890	0,0156	402	200	51	190	49	24	2,2	9	12	50	9,8
830	0,057	136	69,5	58	50,5	42	12,8	—	—	—	—	—
800	0,115	85	54	67	27	32	5,25	—	—	—	—	—
782	0,185	40	—	—	—	—	3	1,2	40	1,0	33	0,8

При рассмотрении данных по активности различных продуктов необходимо учитывать, что метан являлся самым радиоактивным продуктом, концентрация $[CH_3^*]$ превосходила концентрации всех остальных активных радикалов, и $[R^*] \ll [R]$.

Изменение концентраций $[C_2H_6^*]$, $[C_3^*]$, $[C_4^*]$ по ходу реакции можно описать следующими формулами *:

$$[C_2H_6^*] = \frac{k_3 [CH_3^*] [CH_3] t}{1 + kt}, \quad (1)$$

$$[C_3^*] = \frac{k_3 [CH_3^*] [C_2H_5] t}{1 + f_{C_3}(t) t}; \quad (2)$$

$$[C_4^*] = \frac{k_3 [C_2H_5] [C_2H_5^*] t}{1 + f_{C_4}(t) t}, \quad (3)$$

где $f_{C_3}(t)$ и $f_{C_4}(t)$ — функции уничтожения газов C_3^* и C_4^*.

Реакции образования C_3^* и C_4^* по схеме:

$$CH_3^* + C_2H_4 \rightleftarrows C_3H_7^* \to C_3^*;$$

$$C_2H_5^* + C_2H_4 \rightleftarrows C_4H_9^* \to C_4^*$$

в данном случае несущественны **. Не учитывалась также реакция

$$CH_3^* + C_3H_7 \to C_4H_{10}^*.$$

Если бы образование C_4^* происходило таким путем, мы имели бы и

$$1 + f_{C_4}(t) t \geqslant 1 + f_{C_3}(t) t; \quad (1$$

---

* Анализ данных показал, что рекомбинация радикалов CH_3^* и CH_3 являлась основным источником получения $C_2H_6^*$.

** Образование газов фракций C_4^* из $C_2^*H_4$ и $C_2^*H_4$ молекулярным путем можно, видимо, не учитывать, так как удельная активность C_4^* в 10—15 раз больше удельной активности $C_2^*H_4$ и $C_2H_6^*$.

$$\frac{[C_2H_5]}{[C_3H_7]} \leqslant \frac{[C_3^*]}{[C_4^*]} \approx 15, \quad (18)$$

гда как в действительности отношение $[C_3^*]/[C_4^*] \geqslant 10^2$.

Состав фракций $[C_3^*]$ и $[C_4^*]$ (табл. 3) также подтверждает принятый ханизм их образования. Фракция C_3^* состоит на 60—70% из $C_3H_8^*$ и —30% $C_3H_6^*$. В C_4^* активные бутаны составляют 10—20%, а остальная тивность приходится на бутены и дивинил. Если бы образование и C_4^* шло в основном через C_3H_7 и C_4H_9, количество C_3^* и C_4^* предельх должно было быть меньше.

Активность этилена в наших опытах значительно превосходила активность этана, что свидетельствует о том, что основное количество его разуется не из $C_2^*H_6$, а из C_3^*:

$$CH_3^* + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8^* \rightarrow CH_3 + C_2H_5^*$$
$$\downarrow$$
$$C_2H_4^* + H$$

$$[C_2H_4^*] = 2kt\,[C_2H_6^*] + \frac{1}{2}k_3[CH_3^*][C_2H_5]\,t - \frac{1}{2}[C_3^*], \quad (19)$$

де множитель $^1/_2$ определяет вероятность образования $[C_2H_4^*]$ из $[C_3H_8^*]$. Используя формулы (15), (16), (17) и не прибегая к каким-либо дополнительным соображениям, можно сразу получить оценку верхней границы значения k_c

$$k_c = \frac{k_4 k_2 [R]\,t}{(1 + k_{2(C_2H_6,\,M)}[M]\,t + \bar{k}_3[R]\,t) + k_4 t} < \frac{[C_3^*]\,[C_2H_4^*]}{[C_4^*]\,[CH_4^*]\,t}$$

при $[C_2H_4^*] \geqslant k_4[C_2H_6^*]\,t$.

При 770° С $k_c < 0{,}01$ сек.$^{-1}$, при 890° $k_c < 3$ сек.$^{-1}$, т. е. доля цепной реакции в указанном интервале температур не превышает 5—10%.

Для определения точного значения констант элементарных процессов нами были привлечены термодинамические данные [12]. На основе тих данных были вычислены константы равновесия K_I:

$$K_I = \frac{[C_2H_6]\,[H]^2}{[CH_4]^2} = \frac{(k_1')^2}{k_1 k_3}$$

и $K_{II} = k_1 / k_3$, значения которых оказались равными соответственно 0,111 и $1{,}77 \cdot 10^9$ при 770° С, 4,57 и $2{,}36 \cdot 10^{10}$ при 840°, 70 и $1{,}13 \cdot 10^{11}$ при 890° С *. Предполагая, что рекомбинация осуществляется только путем двойных соударений, можно принять $k'_1 = 10^{13} e^{-101/RT}$ и вычислить значения k_3, которые оказываются равными $7{,}1 \cdot 10^{-13}$ при 770° С; $6 \cdot 10^{-13}$ при 840° и $4{,}5 \cdot 10^{-13}$ при 890° и имеют отрицательный температурный хо [13]. Таким образом, константы рекомбинации при двойном соударении обладают стерическим фактором порядка 10^{-3}, и их величина при исследованном давлении мало отличается от обычно принимаемого значения констант рекомбинации путем тройного соударения, умноженного на [M] ($\sim 5 \cdot 10^{-14}$). Поэтому мы определяли $k_1 \cdot \bar{k}_3$, исходя из K_I ($2{,}8 \cdot 10^{-16}$ при 770°; $2{,}14 \cdot 10^{-15}$ при 840°; $9{,}35 \cdot 10^{-14}$ при 890°), уменьшив значение k'_1 примерно в три раза.

* В K_I и K_{II} приравниваются значения констант рекомбинации; концентрации всюду даются в молекулах на *см*³.

Пользуясь найденными значениями $k_1 \cdot \bar{k}_3$ и полученными экспер[иментальными] данными, можно определить некоторые константы элемента[р]ных процессов.

Применяя формулы (11) и (12), получаем прямые (рис. 3)

$$(1 + k_{2(\mathrm{CH_3, M})}[\mathrm{M}]\,t + \bar{k}_3[\mathrm{R}]\,t)\,\frac{\bar{k}_3}{k_2} = \frac{[\mathrm{CH_4^*}]_0 \bar{k}_3 [\mathrm{R}]\,t\,(1 + \bar{k}_3[\mathrm{R}]\,t)}{\Delta} = A.$$

Отрезки, отсекаемые прямыми на оси ординат, дают значение $\bar{k}_3 / k_2$, [а] из тангенса наклона прямых находится $k_{2(\mathrm{CH_3, M})}$. При 770° значени[е] $\bar{k}_3 / k_2$ оказалось настолько малым, что его не удалось определить, пр[и] 890° $k_2 / \bar{k}_3 = 3{,}3 \cdot 10^{-2}$ и $k_{2(\mathrm{CH_3, M})} = 4{,}0 \cdot 10^{-16}$.

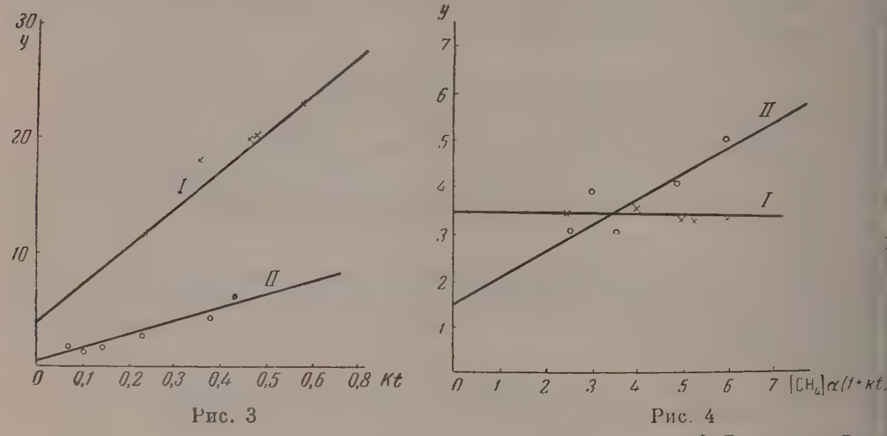


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $A = (1 + k_{2\,(\mathrm{CH_3, M})}\,[\mathrm{M}]\,t + \bar{k}_3\,[\mathrm{R}]\,t)\,\frac{\bar{k}_3}{k_2} = \frac{[\mathrm{CH_4^*}]_0 \bar{k}_3 [\mathrm{R}]\,t\,(1 + \bar{k}_3[\mathrm{R}]\ldots}{\Delta}$ от kt: I — 890° С, $y = 0{,}1$ А; II — 770°, $y = 10^{-4}$ А

Рис. 4. Зависимость $\frac{k_3 \bar{k}_3}{k_2}\{2k_1[\mathrm{C_2H_6}]_0 + k_2[\mathrm{R}][\mathrm{CH_4}]\,\alpha\,(1 + kt)\} = [\mathrm{C_2H_6^*}]\,\alpha^2\,(1 + kt)^2 \times [\mathrm{CH_4^*}]_0 \bar{k}_3[\mathrm{R}]\,(1 + \bar{k}_3[\mathrm{R}]\,t)^2 / t\Delta^2 = B$ от $[\mathrm{CH_4}]\ \alpha(1 + kt)$; I — 890°, $y = 10^{-4}\,B$; II — 770°; $y = 10^{-5}B$

На рис. 4 представлена зависимость:

$$B = \frac{k_3 \bar{k}_3}{k_2}\{2k_1[\mathrm{C_2H_6}]_0 + k_2[\mathrm{R}][\mathrm{CH_4}]\,\alpha\,(1 + kt)\} = \\ = \frac{[\mathrm{C_2H_6^*}]\,\alpha^2\,(1 + kt)^2\,[\mathrm{CH_4^*}]_0\,\bar{k}_3\,[\mathrm{R}]\,(1 + \bar{k}_3\,[\mathrm{R}]\,t)^2}{t\Delta^2}, \qquad (20)$$

полученная из (8), (9), (12) и (14).

При 890° имеем прямую, параллельную оси абсцисс. Следовательно[,] второе слагаемое, зависящее от t, пренебрежимо мало. Из отрезка, отс[е]каемого на оси ординат, определяется $k_1 k_3 = 2{,}33 \cdot 10^{-14}$, откуда $k_3/\bar{k}_3 = 2{,}5$[…] При 770° наблюдается явная зависимость B от t. По прямой II (рис. 4[)] можно определить $k_2 / \bar{k}_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $k_3 = 5{,}5 \cdot 10^{-13}$. Из тангенса наклон[а] прямой II рис. 3 при $k_2 / \bar{k}_3 = 2{,}5 \cdot 10^{-3}$ и $k_3 = \bar{k}_3$ получаем $k_{2(\mathrm{CH_3, M})} = 2{,}2 \cdot 10^{-16}$ (при $k_3 > \bar{k}_3$ константа имела бы отрицательный температур[]ный ход). Энергия активации процесса (2) получается равной 12 ± 2 ккал[.]

Пользуясь уравнением (20) определяем при 770° значение $k_1 / k_3 = 1{,}2 \cdot 10^9$, хорошо совпадающее с термодинамическим расчетом, значени[е]

k_1 = 6,6·10^{-4}, согласующееся с литературными данными [14] и [R] =
= ·10^{13} молекул/$см^3$.

Далее, используя (19), (14), (15), находим

$$\frac{[C_2H_5]}{[CH_3]} = \frac{[C_3^*] + 2\,[C_2H_4^*] - 2kt\ [C_2H_6^*]}{[C_2H_6^*]\,(1 + kt)} \qquad (21)$$

…и 770° $[C_2H_5]/[CH_3]$ = 4,8, при 890° $[C_2H_5]/[CH_3]$ = 4,5. Из (21), (8) …10) определяем k_4 = 1,3·10^3 при 890° и 2,5·10^2 при 770°.

Зная значения элементарных констант, можно определить точное зна…ие k_c = 1,05 при 890° и 1,2·10^{-2} при 770°. Таким образом, действи…ьно доля цепной реакции в исследуемом интервале температур не пре…шает 2—3%.

Рассматривая полученные значения констант элементарных процессов …а $R_1' + R_2H \rightarrow R_2' + R_1H$ (k_2), рекомбинации (k_3), распада этильного …икала (k_4), необходимо отметить характерную особенность: значение …дэкспоненциальных множителей констант оказывается примерно в … раз меньше значений, следующих из элементарной кинетической тео… газов. В литературе имеется целый ряд указаний на наличие стери…кого фактора порядка 10^{-3} у констант реакции типа (2) и (3) [13], од…ко для реакций типа (4) стерические факторы такого порядка не отме…лись. Необходимо подчеркнуть, что основной результат о соотношении …пных и нецепных процессов, полученный в работе, не изменится, если …ачения элементарных констант увеличить в 10^3 раз, так как в опреде…ние k_c/k входит отношение констант.

Выводы

1. Изучена кинетика крекинга этана с добавками 2% меченого метана …и температурах 770—890° С с применением специально разработанной …тодики.

2. Показано, что в этих условиях доля цепного превращения этана …тилен не превышает 5%. При этом отсутствует характерное для низко…мпературного крекинга (500—650° С) явление самоторможения реакции. …ижение доли цепных реакций обусловливает уменьшение влияния …енки на процесс крекинга.

3. В исследованных условиях реакция протекает по первому порядку, … энергия активации процесса составляет 82 ± 2 *ккал/моль*.

4. Полученное значение константы скорости процесса $CH_3 + C_2H_6 \rightarrow$ $\rightarrow CH_4 + C_2H_5$, указывает на наличие стерического фактора порядка 10^{-3} …я этой реакции. Величина энергии активации этого процесса 12±2 *ккал* …гласуется с литературными данными.

5. Константа рекомбинации, найденная экспериментально и получен…ая расчетом с привлечением термодинамических данных, примерно в …·10^2 раз меньше значения, найденного при низких температурах.

6. Значение, полученное для константы скорости распада этильного …адикала, в 10^3 раз меньше величины, следующей из элементарной кине…ической теории газов.

Академия наук СССР
Институт нефтехимического
синтеза

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, 1954.
2. В. А. Полторак, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, **91**, 589, 1953.
3. А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, **26**, 1419, 1952.
4. O. F. Rice, R. E. Varnerin, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 324, 1956.
5. C. N. Hinshelwood and oth. Proc. Roy. Soc. **229**, 143, 1955; **240**, 333, 1957.

6. E. W. R. Steacie, Atomic and free radical creation, No. 3, 1954.
7. А. Д. Степухович, Докл. АН СССР, **92**, 373, 1953.
8. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровск... В. Б. Титов, Докл. АН СССР, **116**, 789, 1957.
9. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, В. Б. ...тов, Докл. АН СССР, **117**, 1010, 1957.
10. Ю. Б. Шарвин, Заводск. лаборатория, № 10, 1261, 1955.
11. А. М. Бродский, Р. А. Калиненко, К. П. Лавровский, ...мия и хим. технол. топлива, № 8, 18, 1956.
12. E. D. Rossini and oth., Selected values of physical and thermodynamic ...perties of hydrocarbons and related compounds, Pittsburg, 1953. А. М. Гурв... А. В. Форст, Уч. зап. МГУ, № 164, 129, 1953. Я. Б. Зельдови... А. И. Полярный, Расчеты тепловых процессов при высокой температ... Изд. Бюро новой техники. М., 1947.
13. R. V. Ingold, T. R. Lessing, J. Chem. Phys., 21, 1135, 1953.
14. C. H. Leigh, M. Szwarz, G. Bigeleisen, J. Amer. Chem. Soc. ... 2193, 1955.

ON THE MECHANISM OF THE HIGH TEMPERATURE CRACKING OF ETHA...

A. M. Brodsky, R. A. Kalinenko, K. P. Lavrovsky and *V. B. Tito...*

(Moscow)

Summary

The mechanism of ethane cracking at 770—890° C has been studied with the ...d of tracer atoms in a reactor with intensive stirring. It has been shown that in this ...se the chain process fraction of ethane to ethylene conversion does not exceed 5%. Ur...r the above conditions the reaction is of the first order with an over-all activation ene...y 82 ± 2 kcal. No self-retardation takes place with increasing amount of conversion. Sm...ll values (10^{-3} and 10^{-2}) have been obtained for the sterical factors for bimolecular rad...l reactions between radicals and molecules and for radical recombination.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

Н. С. Рабовская

За последние десять-пятнадцать лет появилось много работ, посвящен-ых применению ионообменных смол в качестве катализаторов в орга-ическом синтезе [1—5], и несколько обзорных статей [6—8]. Боль-инство этих работ заключается в замене обычно применяемых рас-оримых кислот и оснований на катионо- и анионообменные смолы. реимущества такой замены очевидны: ионообменные смолы не вызывают ррозии аппаратуры, легко отделяются от продуктов реакции простой ильтрацией или даже декантацией, могут быть многократно использова-ы в периодических процессах, поддаются регенерации, удобны для ис-ользования в непрерывном процессе, отличаются селективностью, не вы-ывают осмоления, приводят к высоким выходам основного продукта, езко снижая образование побочных процессов.

Нами была проверена возможность использования ионитов в качестве атализаторов реакции этерификации этиленгликоля уксусной кислотой]. В нашем распоряжении имелось три образца катионитов: КУ-1, У-2 и СГ-1 (первые два — сульфокатиониты, последний — карбоксиль-ый катионит). Испытание этих образцов показало, что их каталитическая тивность падает в следующем порядке: КУ-2 > КУ-1 > СГ-1 (рис. 1). се дальнейшие исследования проводились с катионитом КУ-2.

Этерификация этиленгликоля уксусной кислотой осуществлялась в ехгорлой колбе, снабженной мешалкой, термометром и обратным холо-ильником. В колбу, помещенную в водяную баню, вносили 1 моль этилен-ликоля, 2 моля уксусной кислоты и 1 % от веса реакционной массы КУ-2 *. ерез каждые 30 мин. отбирали 1 *мл* реакционной смеси и титрованием 5 N NaOH определяли остаточную кислотность. Результаты наблюдения а процессом этерификации в присутствии КУ-2 при сравнении с процес-ом, проводимым в присутствии серной кислоты и без катализатора, пред-тавлены на рис. 1.

Для достижения максимальных выходов эфира этерификация этилен-ликоля уксусной кислотой проводилась также в присутствии бензола ля отгона воды. Для этой цели использовалась двухгорлая колба, снаб-енная ловушкой Дина — Старка с обратным холодильником и термомет-ом. Количество воды, накопленное в ловушке, периодически замерялось. Io выделению воды во времени судили о кинетике процесса, а по общему оличеству выделившейся воды — о глубине реакции. Из рис. 2 видно, то в присутствии катионита и серной кислоты образуется диацетат эти-енгликоля, в то время как в отсутствие катализатора реакция идет лишь о образования моноэфира.

Ниже приводятся данные, из которых видно, что фракция, соответ-твующая диэфиру, полученному в присутствии катализатора, действи-ельно содержит в основном полный эфир этиленгликоля, а фракция, со-тветствующая моноэфиру, полученному в отсутствие катализатора, со-ержит моноэфир с небольшой примесью диэфира:

* Предварительными опытами было показано, что количество катионита, начиная 0,5% от веса реакционной массы, практически не влияет на процесс.

Диацетат этиленгликоля (т. кип. 190,5 °С)	d_{20}^{20}-1,090	d_{D}^{20}-1,4159	Растворим в 7 объемах воды
Фракция 185—189 °С, выделенная из продукта, полученного в присутствии КУ-2	d_{20}^{20}-1,091	n_{D}^{20}-1,4152	Не смешивается с водой при разведении 1 : 1 и 1 : 3
Моноацетат этиленгликоля, т. кип. 180 °С	d_{20}^{20}-1,080	n_{D}^{20}-1,4252	Смешивается с водой
Фракция 178—185°С, выделенная из продукта, полученного в отсутствие катализатора	d_{20}^{20}-1,1082	n_{D}^{20}-1,4210	Смешивание с водой (при соотношении: 1 : 3 — прозрачный, при 1 : 1 — мутный)

Срок службы смолы КУ-2 определялся испытанием ее активнос в ряде последующих циклов. Девятикратное применение одного и того ж образца смолы КУ-2 не уменьшило ее активности. Некоторое паден активности наблюдалось при десятикратном использовании образц

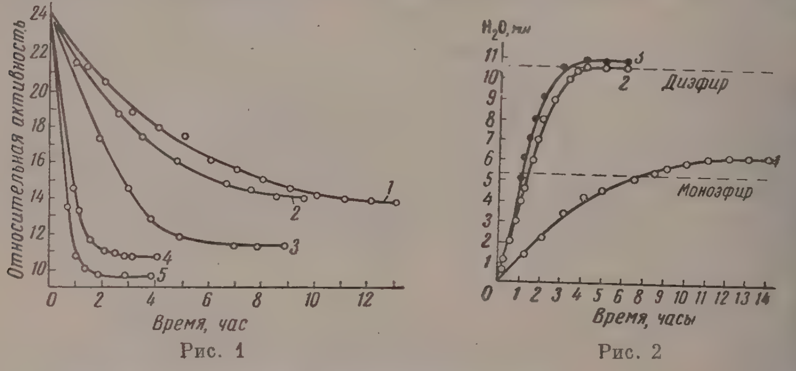


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Сравнение относительных активностей катионитов СГ-1, КУ-1, КУ-2 и сер ной кислоты при этерификации этиленгликоля уксусной кислотой: *1* — без катализа тора; *2* — СГ-1; *3* — КУ-1; *4* — КУ-2; *5* — H_2SO_4

Рис. 2. Скорость отгона воды при процессе этерификации этиленгликоля уксусно кислотой: *1* — без катализатора; *2* — КУ-2; *3* — H_2SO_4

одиннадцатый цикл показал почти полную ее потерю. Интересно отметит что после шестидневного перерыва активность этого образца полность восстановилась.

Рид и Венцель [10] и Гамильтон и Метцнер [11] провели парофазну гидратацию окиси этилена в присутствии катионнообменных смол в ка честве катализаторов.

Нами были получены: этиленгликоль жидкофазной гидратацией оки этилена, низшие моноэфиры этиленгликоля (метил- и этилцеллозольв этерификацией окиси этилена в присутствии ионообменных смол. Реакци проводилась в исключительно мягких условиях — при атмосферн давлении и комнатной температуре. Было показано, что даже при 0° оки этилена в присутствии некоторых ионитов способна присоединять во и низшие спирты. В отличие от первого случая [9] на скорость реакци окиси этилена с веществами, содержащими активный водород, существе ное влияние оказывает количество взятого ионита (рис. 3).

В качестве катализаторов реакции гидратации окиси этилена был испытаны пять образцов ионитов советских марок: катиониты СГ-1, КУ

КУ-2 и аниониты ЭДЭ-10 и АВ-16. Эффективными оказались только У-1 и КУ-2 (рис. 4). Хотя реакция в присутствии этих катонитов достаточно хорошо протекала при 25°, повышение температуры до 50° благоприятно влияло на скорость реакции.

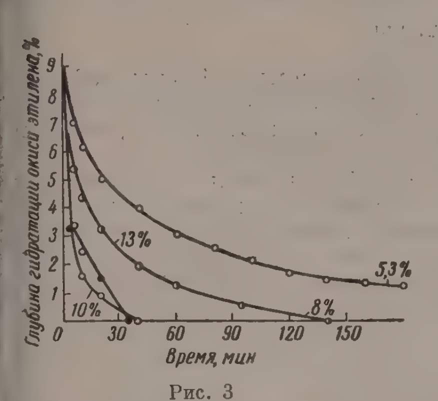


Рис. 3

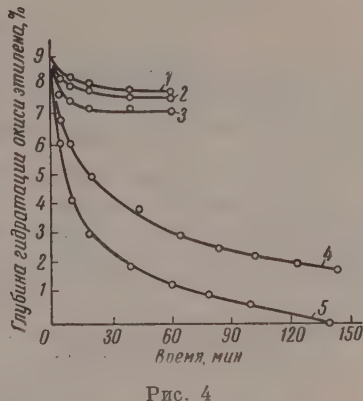


Рис. 4

Рис. 3. Гидратация окиси этилена при 25° С и молярном соотношении воды к ОЭ, равном 23, в присутствии различных количеств КУ-1: *1*—5,3%; *2*—8%; *3*—10%; *4*—13%

Рис. 4. Гидратация окиси этилена при 25° С и молярном соотношении воды к ОЭ, равном 23, в присутствии различных образцов ионитов, взятых в количестве 5,3% от веса реакционной массы: *1* — ЭДЭ-10; *2* — СГ-1; *3* — АВ-16; *4* — КУ-1; *5* — КУ-2

Одним из основных преимуществ использования ионитов является их селективность по отношению к основному и побочным процессам. Рис. 5 иллюстрирует это на примере гидратации и этерификации окиси этилена. Скорость реакции взаимодействия окиси этилена (ОЭ) с водой, этиленгликолем (ЭГ) и диэтиленгликолем (ДЭГ) в присутствии КУ-1 падает в ряду: (ОЭ + H_2O) > (ОЭ + ЭГ) > (ОЭ + ДЭГ), в то время как те же реакции в присутствии серной кислоты идут практически с одинаковой скоростью. То же самое можно сказать и о реакциях ОЭ с этиловым спиртом и этилцеллозольвом в присутствии КУ-1 (штрих-пунктирные кривые *1* и *2*).

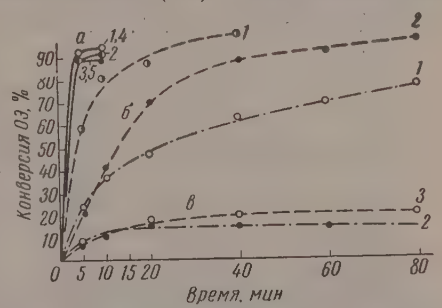


Рис. 5. Скорость основных и побочных процессов при 25° при гидратации и этерификации окиси этилена: *а* — в присутствии КУ-1: *1*—(ОЭ + вода); *2* — (ОЭ + ЭГ); *3* — (ОЭ + ДЭГ); *1* — (ОЭ + этанол); *2* — (ОЭ + этилцеллозольв); *б* —в присутствии H_2SO_4: *1* — (ОЭ + вода); *2* — (ОЭ + ЭГ); *3* — (ОЭ + ДЭГ); *4* — (ОЭ + этанол); *5* — (ОЭ + этилцеллозольв)

Для оценки срока службы катализатора вышеупомянутые реакции проводились непрерывным способом, заключающимся в пропускании смеси реагирующих веществ через колонку со скоростью примерно 3 *л/л*кат.час при постоянной температуре. Было показано, что в случае гидратации ОЭ выход основного продукта составляет 95%, а в случае этерификации метиловым или этиловым спиртом — примерно 90%. Однако срок службы катализатора при этом оказался очень небольшим. Отмывка смолы от ионов железа, защита смолы от контакта с железом в колонке и повышение температуры до 50° лишь незначительно его увеличили. Через 5—6 час. от начала реакции емкость КУ-1 и КУ-2 по NaOH падала на 70—80%. Со-

держапе серы при этом также снижалось на 30—40%. Обработка сол: ной кислотой почти не увеличивала емкости смолы.

Считаю своим приятным долгом выразить благодарность Г. А. Раз: ваеву за проявленный интерес и ценные указания.

Выводы

1. Скорость этерификации этиленгликоля уксусной кислотой в при сутствии катионита КУ-2 в 3—4 раза больше, чем скорость этой реакци в отсутствие катализатора, и равна скорости процесса в присутствии сер ной кислоты.

2. На примерах гидратации и этерификации окиси этилена показан что скорость основных процессов в присутствии катионитов КУ-1 и КУ- значительно превышает скорость побочных реакций, в то время как сер ная кислота в равной мере ускоряет основные и побочные процессы в об их случаях. Однако сроки службы катализаторов КУ-1 и КУ-2 очень ма лы.

Центральная лаборатория завода «Заводстрой»
г. Дзержинск

ЛИТЕРАТУРА

1. Sussman, Industr. and Engng Chem., 38, 1228, 1946.
2. Патент США 2678332, 1954.
3. Billimeria, Maclagen, J Chem. Soc., 3257, 1954.
4. Smith, Industr. and Engng Chem. News., 29, 2919, 1951.
5. C. J. Schmidle, R. L. Mansfield, Industr. and Engng Chem., 44, 1388 1952.
6. Kressman, Manufact. Chemist., № 11, 454, 1956.
7. F. X. McGarvey, Kunin, Ion Exchange Technology, Edited by F. C. Nacho and Jack Shubert. New York, 1956, p. 27.
8. R. Glenat, Chimie et industrie, 75, 292, 1956.
9. Н. С. Рабовская и В. Н. Кучеровская, Тр. по химии и хими ческой технологии, Горький, вып. 1, 190, 1958.
10. L. M. Reed, L. A. Wenzel, J. B. O'Hare, Industr. and Engng Chem 48, 205, 1956.
11. G. E. Hamilton a. A. B. Metzner, Industr. and Engng Chem., 49, 838 1957.

ION-EXCHANGE RESINS AS CATALYSTS OF ORGANIC SYNTHESIS

N. S. Rabovskaia (Dzerjinsk)

Summary

Esterification of ethylene glycol has been carried out by acetic acid in the presence of the ion-exchange resin, КУ-2, to give ethylenglycol diacetate. The rate of esterification was about 3—4 times greater than that in the absence of the catalyst and was equal to the esterification rate in the presence of sulfuric acid.

In the presence of КУ-1 and КУ-2, ethylen oxide has already been capable to add water and lower aliphatic alcohols at atmospheric pressure and room temperature.

The hydration of ethylen oxide was taken as an example to show that in the presence of cation-exchanged resins the rate of the main processes is considerably greater than that of the side processes whereas sulfuric acid provides equal acceleration for both.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

.XXIII 1959 № 11

ПРИНЦИП СТРУКТУРНОГО СООТВЕТСТВИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕНИЯ

А. А. Баландин, Е. И. Карпейская и А. А. Толстопятова

Іо мультиплетной теории необходимым условием осуществления ката- является структурное соответствие между реагирующей молекулой ›исталлической решеткой катализатора [1]. Это положение основано ом, что валентные силы имеют малый радиус действия, и, следова- но, для катализа необходимо наложение реагирующих атомов на ре- ‹у катализатора. Атомы реагирующей молекулы располагаются в ıках между атомами катализатора, занимая места, которые в ходе сталлизации были бы заняты атомами катализатора.

Гребование сохранения валентного угла в мультиплетном комплексе водит к тому, что для каждой группы каталитических реакций дол- существовать известный оптимум межатомных расстояний в решетке ілизаторов. Особенно строгих ограничений требует дегидрогенизация лических углеводородов. Каталитическая дегидрогенизация гексаме- ;новых углеводородов с одновременным отрывом 6 атомов водо- ı возможна лишь при плоском наложении шестичленного кольца юверхность катализатора. Соответствующее расположение атомов мы эм на октаэдрической грани гранецентрированных кубов (решетка или на базопинакоидах гексагональных решеток (А3), где атомы обра- т правильные треугольники. Соответствующие атомные радиусы 4—1,38 Å) мы находим у металлов Pt, Pd, Ir, Rh, Co, Ni с решеткой ı у Os, Ru, Co, Ni с решеткой А3, являющихся прекрасными катализа- ами дегидрогенизации гидроароматических углеводородов.

Исходя из мультиплетной теории, можно предсказать, что рений жен обладать дегидрирующими свойствами, так как он имеет решетку с параметрами $a = 2{,}740$ и $c = 4{,}448$ Å, т. е. его атомный радиус ен 1,37 Å.

М. С. Платонов [2] в тезисах к докладу на Каталитической конферен- 1940 г. сообщил, что рений дегидрирует циклогексан при температу- 300—350°. Поскольку сам доклад не был сделан, экспериментальные робности—условия процесса и метод приготовления катализатора—ос- ись неизвестными. Катализатор, описанный М. С. Платоновым [3], вызы- дегидрогенизацию спиртов только при 400—450°. На этом катализаторе идрогенизация циклогексана вряд ли возможна.

Как указывалось в нашей работе [4], рений, приготовленный по «азот- ‹ислому» методу М. С. Платонова, и ряд рениевых катализаторов, полу- ных иным способом, не проводили дегидрогенизации циклогексана. Это кно было объяснить как неспособностью рения вызывать дегидрогениза- о циклических углеводородов, так и тем, что не удалось получить соот- ствующую структуру поверхности катализатора. Второе предположе- : оказалось правильным. Нанесение рения на окись алюминия уже дало юложительный эффект, хотя и небольшой. Процент превращения состав- эт 3 — 7 %, температура 440—510°. Значительные количества циклогек- ıа, получающегося на катализаторе $Re\text{-}Al_2O_3$, говорят в пользу дублет- го, а не секстетного механизма дегидрогенизации. Таким образом и в

данном случае мы не получили необходимой для плоскостного дегидри вания структуры.

Катализаторы, полученные нанесением рения на активирован уголь (из NH_4ReO_4), оказались активными в отношении дегидрогениза циклогексана [4, 5]. Дегидрогенизация протекает по нулевому поряд причем относительные адсорбционные коэффициенты бензола и водор равны соответственно 1 и 0 и в интервале 350—400° не зависят от темпе туры. Энергия активации ε = 12,8 *ккал/моль*. Механизм — секстетный.

Специфичность действия носителя, ярко проявившаяся в данном с чае, требует своего объяснения. По-видимому, требуется известное со ношение параметров катализатора и носителя: так, соотношение межат ных расстояний Re — Re/C — C составляет 2,740/1,45 = 1,89. Отклоне от целочисленного значения два равно—5,8%. Соотношение Re—Re/O- для Re на Al_2O_3 составляет 2,740/2,64 = 1,04.

Отклонение от целочисленного значения единица равно +3,8%. Со ставление с известными активными катализаторами Pt/C, Ni/Al_2O_3 и показывает, что требуются отношения, близкие к целочисленным и бла приятны отрицательные отклонения, следствием которых является не торое растягивание решетки.

В настоящей работе был получен более активный рениевый катали тор Re/C из $Re_2O_7 \cdot xC_4H_8O_2$, на котором изучалась дегидрогенизация ц лических углеводородов.

Экспериментальная часть

Катализаторы. Re/C. Металлический рений окислялся кис родом при 500°. К полученной семиокиси рения прибавлялся диоксан расчета 4 *мл* диоксана на 1 *г* Re_2O_7. Белый осадок $Re_2O_7 \cdot xC_4H_8O_2$ раст рялся в абсолютном метаноле. Концентрация рения в полученном раст ре определялась либо титрованием щелочью с метилоранжем или фен фталеином, либо весовым методом при помощи нитрона. Березовый уг пропитывался этим раствором, высушивался на водяной бане и нагре ся в токе водорода при 500° в течение нескольких часов. Содержа рения — 30 вес.%.

Re — асбест. 1,3 *г* асбеста пропитывались раствором $Re_2O_7 \cdot xC_4H$ в метаноле, растворитель упаривался на водяной бане. Восстановле проводилось при 500°. Содержание рения — 35 вес. %.

Методика эксперимента. Дегидрогенизация углево родов проводилась на обычной установке проточного типа. О скоро реакции судили по скорости выделения газа (*m*, *мл/мин*). Газ анали ровался на аппарате ВТИ. Состав катализата определялся по пока телю преломления, содержание непредельных устанавливалось мето бромных чисел.

Таблица 1

Дегидрогенизация циклогексана Re/C.

Объем катализатора 10 *мл*. Скорость подачи 0,20 *мл/мин*. $A = 12{,}4$ *мл газа/мл кат. мин.* ε=7,8 *ккал/моль*, $k_0 = 1{,}7 \cdot 10^4$

Температура газа, °C	*m*, *мл/мл кат. мин.*	Анализ газа, объемн. %		$\lg k_0$	$\varepsilon/\lg k_0$	*m*, вычисл. по ε и k_0
		H_2	CH_4			
246	0,98	88,6	11,4	3,25	2,40	0,90
272	1,35	90,0	10,0	3,25	2,40	1,29
281	1,49	88,0	12,0	3,24	2,41	1,45
284	1,50	88,2	11,8	3,22	2,46	1,48
341	2,70	86,4	13,6	3,19	2,44	2,82
			Среднее	3,23	2,42	

Дегидрогенизация циклогексана на Re/C прово[...]лась в интервале 250—340°. Газообразные продукты реакции состояли [...] водорода и предельных углеводородов, главным образом метана. Как [...]но из табл. 1, состав газа почти не меняется с температурой. Энер[...] активации дегидрогенизации равна 7,8 *ккал/моль*. Непредельные [...]еводороды в катализате не были обнаружены.

Нанесение рения на асбест диоксановым методом также привело к [...]ализатору, способному дегидрировать циклогексан, хотя и гораздо [...]ее активному (табл. 2). Энергия активации сохраняет то же значение — [...] *ккал/моль*. Количество предельных углеводородов в газе также не [...]яется с температурой и составляет ~10%. Интересно, что катализа[...], полученный нанесением рения на асбест из рениевой кислоты, ока[...]ся совершенно неактивным [5]. Таким образом получение нужной [...]уктуры зависит не только от носителя, но и способа приготовления [...]ализатора. Однако высокая температура процесса, значение величины

Таблица 2

Дегидрогенизация циклогексана Re/асбест.

Объем катализатора 10 *мл*. Скорость подачи 0,20 *мл/мин*.
$A = 12{,}4$ *мл/мл кат. мин.* $\varepsilon_H = 7{,}8$ *ккал/моль* $k_0 = 2{,}7 \cdot 10^2$

Температура, °C	m, *мл/мл кат. мин.*	$\lg k_0$	$\varepsilon/\lg k_0 \cdot 10^{-3}$	m, вычисл. по ε и k_0	Вес. % циклогексена
333	0,41	2,43	3,21	0,42	1,30
359	0,54	2,43	3,21	0,55	1,16
376	0,66	2,46	3,18	0,65	1,28
396	0,73	2,44	3,20	0,78	1,50
404	0,72	2,37	3,29	0,81	—
416	0,87	2,42	3,22	0,85	1,56
Среднее:		2,42	3,22		

[...]g k_0— $3{,}22 \cdot 10^3$ и наличие в катализате циклогексена указывают на [...] что дегидрогенизация циклогексана на Re/асбест протекает как по секс[...]ному, так и по дублетному механизму.

Дегидрогенизация метилциклогексана прово[...]лась на катализаторе Re/C в интервале 270—320° (табл. 3). В противо[...]ложность циклогексану при дегидрогенизации метилциклогексана со[...]ржание метана в газе зависит от температуры, причем деметилирование,

Таблица 3

Дегидрогенизация метициклогексана Re/C.

Объем катализатора 10 *мл*. Скорость подачи 0,20 *мл/мин*.
$A = 10{,}7$ *мл/мл кат. мин.* $\varepsilon_{H_2} = 10{,}3$ *ккал/моль*; $k_{O,H_2} = 8{,}7 \cdot 10^3$

Температура, °C	m, *мл/мл кат. мин.*	Анализ газа, объемн. %		$\lg k_{O,H_2}$	$\frac{\varepsilon_{H_2}}{\lg k_{O,H_2}} \cdot 10^{-3}$
		H_2	CH_4		
267	0,59	92,4	7,6	3,93	2,62
285	0,81	88,4	11,6	3,95	2,61
302	1,08	84,2	15,8	3,95	2,61
316	1,31	82,5	17,5	3,94	2,61
Среднее				3,94	2,61

Таблица 4

Дегидрогенизация этилциклогексана Re/C.

Объем катализатора 10 *мл*. Скорость подачи 0,10 *мл/мин*, $A = 4{,}8$ *мл/мл кат. мин.* $\varepsilon_{H_2} = 12{,}6$ *ккал/моль*; $k_{O,H_2} = 3{,}5 \cdot 10^5$

Температура, °C	m, *мл* / *мл кат. мин.*	Анализ газа в обмен. % H_2	CH_4	$\lg k_{O,H_2}$	$\varepsilon/\lg k_{O,H_2} \cdot 10^{-3}$
286	0,39	91,3	8,7	4,53	2,78
322	0,80	90,0	10,0	4,55	2,77
339	1,11	86,0	14,0	4,55	2,77
388	2,23	77,7	22,3	4,51	2,79
			Среднее:	4,54	2,78

по-видимому, не имеет места, так как катализат дает отрицательну пробу на бензол с цианидом никеля. Непредельные в катализате отсу ствуют. Энергия активации дегидрогенизации $\varepsilon_{H_2} = 10{,}3$ *ккал/моль*.

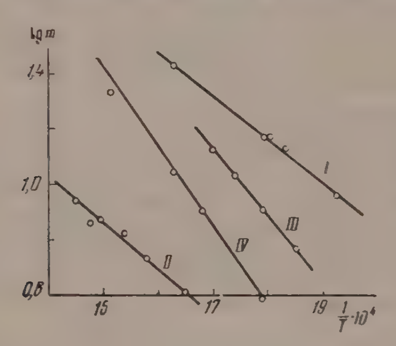


Рис. 1. Дегидрогенизация циклических углеводородов на Re: *I* — циклогексан на Re/C; *II* — циклогексан на Re/асбест; *III* — метилциклогексан на Re/C; *IV* — этилциклогексан на Re/C

Дегидрогенизация этилциклогексана прои дилась в интервале 286—388°. Состав газа, так же как в случае мет циклогексана, зависит от температуры. В катализате обнаружены небо шие количества непредельных углеводородов (1—1,2%). Отсутствие с рола в катализате показано при помощи ультрафиолетовых спектр Проба с цианидом никеля на бензол — отрицательна. Энергия активац дегидрогенизации — 12,6 *ккал/моль*.

Как показано на рисунке скорость дегидрогенизации уменьшается увеличением молекулярного веса углеводорода, а энергия активац возрастает.

Выводы

1. Получен рениевый катализатор, вызывающий дегидрогенизац циклических углеводородов.

2. Исследована кинетика дегидрогенизации циклогексана, метилци логексана и этилциклогексана на этом катализаторе.

3. Показано, что скорость дегидрогенизации уменьшается в ряду ци логексан, метилциклогексан, этилциклогексан. В этом же ряду уве чивается энергия активации.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

1 А. А. Баландин, ЖРХО, 61, 909, 1929.
2 М. С. Платонов, Тезисы докладов на конференции по гетерогенному катализу, Москва, 1940, стр. 35.
3 М. С. Платонов, В. И. Томилов, Ж. общ. химии, 7, 776, 778, 1937.
4 А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1365, 1959.
5 А. А. Баландин, Е. И. Карпейская, А. А. Толстопятова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1529, 1959.

THE PRINCIPLE OF STRUCTURAL CORRESPONDENCE AND THE CATALYTIC PROPERTIES OF RHENIUM

A. A. Balandin, *E. I. Karpeiskaia* and *A. A. Tolstopiatova* *(Moscow)*.

Summary

A rhenium catalyst dehydrogenating cyclic hydrocarbons has been prepared. The [auth]hors studied the kinetics of dehydrogenation of cyclohexane, methylcyclohexane, and [eth]ylcyclohexane. With increase in the molecular weight of the hydrocarbon the rate [of] reaction is reduced and the activation energy rises.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ СПИРТОВ НА КИНЕТИКУ ИХ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ

А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова

В настоящей работе исследовалась кинетика дегидрогенизации ря спиртов разного строения на окисном катализаторе: этилового, *н*-проп лового, *н*-бутилового, аллилового, изоамилового, изопропилового, бе зилового и β-фенилэтилового. Опыты проводились по проточному мето в приборе, описанном ранее [1], на одной и той же загрузке катализато в количестве 11 *мл*; активность катализатора оставалась постоянно о чем можно было судить по воспроизводимости данных при дегидро низации изопропилового спирта, служившего в качестве эталона. Скорос реакции определялась по объему выделившегося водорода. Катализат проводит почти исключительно дегидрогенизацию спиртов, а дегидра ция спиртов практически или совсем не идет или протекает в незначите ной степени. Между количеством выделившегося водорода и количеств образовавшегося альдегида или кетона, которое определялось метод объемного анализа, наблюдалось близкое соответствие. Путем измерен скоростей дегидрогенизации бинарных смесей: спирт — альдегид (и кетон) и спирт — водород, в тех же условиях, как и с чистым спиртом, бы найдены относительные адсорбционные коэффициенты продуктов ре ции. Относительный адсорбционный коэффициент водорода на этом ка лизаторе оказался равным нулю. Полученные данные по кинетике деги рогенизации спиртов описываются общим кинетическим уравнени мономолекулярных каталитических реакций в проточной системе [2]. Ко станты скорости реакции дегидрогенизации спиртов приведены в табл. Уравнение Аррениуса хорошо выполняется. Из табл. 1 видно, что ко станты скорости реакции дегидрогенизации возрастают от аллилово к бензиловому спирту. Изопропиловый спирт в равных условиях деги рируется со скоростью, превосходящей все другие спирты. В табл. 2 пом щены найденные значения свободной энергии вытеснения с активной п верхности катализатора и изменение ΔH.

Влияние структуры на энергию активации [3]

Согласно мультиплетной теории [4] спирты дегидрируются по дубл ной схеме:

$$\begin{matrix} R_2 & & K & \\ & C - O & \rightarrow & \\ R_1 & | & | & \\ & H & H & \\ & K & & \end{matrix} \quad \begin{matrix} & & K & \\ R_2 & C & — & O \rightarrow \\ R_1 & | & & | \\ & H & & H \\ & & K & \end{matrix} \quad \begin{matrix} R_2 & & K \\ & C = O & \\ R_1 & & \\ & H - H & \\ & K & \end{matrix}$$

Общее выражение для энергии активации E, данное в [5], для дегид генизации первичных спиртов, где в схеме (1) $R_2 = H$, превращается

$$E \approx 0{,}75 \{[Q_{CH} + Q_{OH} + a(R_1)] - [Q_{CK} + Q_{OK} + a'(K_1R_1)] [2Q_{HK} - \lambda(K)$$

Таблица 1

Константы скорости и энергии активации реакции дегидрогенизации спиртов

Название спирта	Темпер., °C	k_C, $\frac{мл}{кат.}$	E, $\frac{ккал}{моль}$	$\lg k_0$	$h \cdot 10^4$	$a \cdot 10^{-2}$
Этиловый	345	3,83	17,7	6,85	4,78	2,9
	366	6,07				
	387	9,6				
н-Пропиловый	342	7,56	15,6	6,43	4,87	2,8
	368	12,9				
	386	18,1				
Аллиловый	352	2,5	17,5	6,53	3,06	3,2
	378	4,56				
	400	6,87				
Изопропиловый	285	7,21	12,8	5,87	4,88	2,5
	312	12,3				
	329	16,6				
н-Бутиловый	322	4,82	16,3	6,68	4,77	2,8
	344	8,02				
	364	11,9				
Изоамиловый	342	9,65	12,9	5,57	5,77	2,3
β-Фенилэтиловый	349	4,6	18,0	6,99	4,87	2,9
	366	6,84				
	374	7,9				
Бензиловый	341	10,09	14,6	6,24		2,34

Таблица 2

Адсорбционные коэффициенты и вычисленные из них термодинамические функции

Название вещества	Температура 345 °C		
	Z_2	ΔF, *кал/моль*	ΔH, *ккал*
Ацетальдегид	2,3	—1020	22,0
Пропионовый альдегид	3,4	—1501	11,2
Масляный альдегид	3,5	—1580	11,3
Акролеин	5,1	—1899	16,4
Изовалерьяновый альдегид	5,75	—2148	17,5
Бензальдегид	3,2	—1427	10,0
Фенилацетальдегид	1,2	—223,6	27,5
Ацетон	0,8	+273,7	11,0

десь Q — средние энергии связей между соответствующими атомами в олекуле и между атомами и катализатором (K); $a(R_1)$ — инкремент энергий язи Q_{CK} и Q_{OH} в молекуле, возникающий вследствие введения заместителя являющийся функцией природы последнего; $a'(K_1R_1)$ — аналогичный кремент энергий связей атомов с катализатором Q_{CK}, Q_{OK}, Q_{HK}, причем кремент зависит от природы как R_1, так и K. При замене одного заместеля другим, с тем же K, E изменяется на δE, и как следует из уравнения),

$$\delta E = 0,75\,\delta a\,(R_1) - 0,75\,\delta a'\,(K, R_1). \qquad (3)$$

На окисном катализаторе K_1 в уравнении (2) изменяются члены, зависящие от K_1, и поэтому для первичных спиртов изменение будет

$$\delta E = -0,75\,\delta a'\,(K_1, R_1) - 0,75\,\delta\,(K). \qquad (4)$$

Для окисного катализатора при изменении R_1 должно быть справе-ливо уравнение (3), где вместо K стоит K_1:

$$\delta E = 0{,}75\,\delta a\,(R_1) - 0{,}75\,\delta a'\,(K_1, R_1). \qquad ($$

Как показывает настоящее исследование, на окисном катализато при изменении R_1, $\delta E = 0$, т. е. компенсация нарушается. В настоящ работе экспериментально найдены E и δE при дегидрогенизации спирт на окисном катализаторе. Наблюдаются след ющие закономерности. Удлинение углеводоро ной цепи в первичном спирте понижает E, та как для C_2H_5OH E = 17,7; для C_3H_7OH E = 15 и для $C_5H_{11}OH$ E = 12,9 *ккал*. Замещение H фенильную группу в β-положении повыша E на 0,3 *ккал*. Если фенильная группа находи ся при том же атоме C, что и OH, то E пониж ется, поскольку бензиловый спирт имеет E, ра ную 14 *ккал*. Замещение двух атомов H β-положении на группу $>CH_2$ оставляет E п чти без изменения (для аллилового спир E = 17,5 *ккал*).

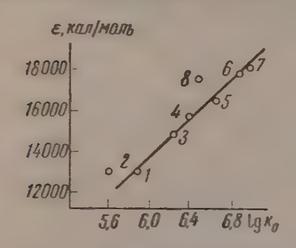


Рис. 1. Логарифмическая зависимость между ε и $\lg k_0$ при дегидрогенизации различных спиртов: *1* — изопропиловый; *2* — изоамиловый; *3* — бензиловый; *4* — пропиловый; *5* — *н*-бутиловый, *6* — этиловый; *7* — β-фенилэтиловый; *8* — аллиловый

Как и в случаях известных прежде [6-8], константа действия k_0 оказывается связа ной с E логарифмической зависимостью. I рис. 1 данные для шести спиртов хоро укладываются на прямую $E = a\lg k_0 + b$, г $a = 3{,}2 \cdot 10^{-3}$, $b = 4500$ *ккал*, для двух спиртов (изоамилового и аллил вого) имеются небольшие отступления, по-видимому связанные структурными причинами. Физический смысл константы a состоит том, что она является обратной величиной так называемого параметра ра сеяния активных центров [7—9]. В отличие от случаев, наблюдавших прежде, теперь $b \neq 0$, что, очевидно, не противоречит теории [7, 9].

Влияние структуры на изменение теплоты адсорбционного вытеснения и энтропии

Изменение теплосодержания при адсорбционном вытеснении с а тивных центров дегидрогенизации ΔH оказывается различным для спи тов различного строения. Между изменениями ΔH и ΔS наблюдается п раллелизм. При одной температуре, например при 345°, ΔS изменяет

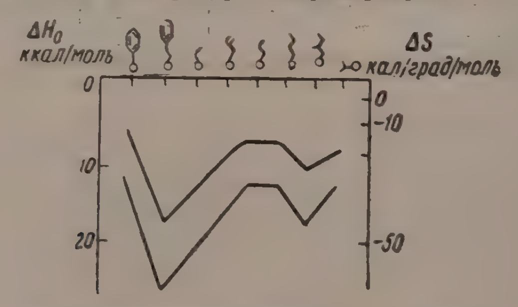


Рис. 2. Параллелизм между ΔH и ΔS при адсорбционном вытеснении с каталитически-активных центров при дегидрогенизации спиртов

параллельно ΔH, как это видно из рис. 2. Даже в случае изоамилово спирта, который отступает от предыдущей закономерности, параллели

жду ΔH и ΔS сохраняется. Следует заметить, что существование параллелизма между ΔH и ΔS отмечалось ранее для некоторых близких жду собой химических реакций [10]. Здесь такая правильность впервые наружена и для адсорбционных процессов, происходящих на каталических-активных центрах.

Близкие ε означают, что спирты ориентированы одинаково.

Выводы

1. Показано, что строение молекул спиртов закономерно влияет на ергию активации и на константу действия реакции дегидрогенизации, акже на изменение теплосодержания и энтропии адсорбционного вытесния на окисном катализаторе.

2. Подтверждено существование логарифмической зависимости между ергией активации и константой действия.

3. Показано существование параллелизма между изменением теплодержания и энтропией при адсорбционном вытеснении молекул спир соответствующими альдегидами или кетонами с активных центров идрогенизации.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

О. К. Богданова, А. А. Баландин, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 7, 787, 1957;, № 8, 1372, 1959.
А. А. Баландин, Ж. общ. химии, 12, 160, 1942.
А. А. Баландин, О. К. Богданова, А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 1, 909, 1957.
А. А. Баландин, Вопросы хим. кинетики, катализа и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 441.
А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 97, 667, 1954.
А. А. Баландин, Ж. физ. химии, 4, 251, 1933.
Г. М. Шваб, Катализ с точки зрения хим. кинетики, ОНТИ, Л., 1934, стр. 174.
С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородной поверхности, Изд-во АН СССР, М.— Л., 1948.
А. А. Баландин, Докл. АН СССР, 93, 55, 272, 475, 1953.
Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободная энергия органических соединений, ОНТИ, 1936.

THE EFFECT OF THE STRUCTURE OF ALCOHOL MOLECULES ON THE KINETICS OF ALCOHOL DEHYDROGENATION

A. A. Balandin, O. K. Bogdanova and *A. P. Shcheglova (Moscow)*

Summary

The kinetics of dehydrogenation of ethyl, n-propyl, n-butyl, allyl, isoamyl, isopropyl, nzyl, and beta-phenylethyl alcohols on an oxide catalyst have been investigated. It has en found that the activation energy of dehydrogenation as well as the changes in e enthalpy and entropy of displacement by adsorption are substantially dependent on e structure of alcohol molecules. The existence of a logarithmic dependence between e activation energy and the action constant has been confirmed. The evidence of rallelism between the changes of enthalpy and entropy in the adsorption displacement alcohol molecules from the active centres of dehydrogenation by the respective aldedes or ketones has been noted.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИЗА

А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский

Изучение катализа молекул сложной пространственной конфигураци с трудом располагающихся на поверхности катализатора, представля большой интерес с точки зрения мультиплетной теории [1]. С этой цели нами были поставлены опыты по каталитической гидрогенизации прои водных триптицена (I) [(2,3; 5′, 6′) (5,6; 5″, 6″), (7,8; 5‴, 6‴)- трибен бицикло-(2,2,2)-октатриен-(2,5,7)]: 1,4,5,6-тетрагидро-(2,3; 5′, 6′) (5 5″, 6″) (7,8; 5‴, 6‴)-трибензобицикло-(2,2,2)-октадиен-5, 7-диона-1′, (II) и триптиценхинона (III): [1,4-дегидро-(2,3; 5′, 6′) (5,6; 5″, 6″), (7 5‴, 6‴)-трибензобицикло-(2,2,2)-октатриен-2,5,7-дион-1′, 4′]:

(I) ; (II) ; (III)

Синтез и некоторые превращения производных триптицена были опис ны ранее [2—4]. Восстановление соединений (II) и (III) производило нами при атмосферном давлении с применением скелетного никеля в к честве катализатора.

Синтез соединения (II) выполнен нами, следуя литературным данн [3]. Продукт (II) подвергался изомеризации под действием 40% H в триптиценгидрохинон (VI), который окислялся в (III) под действи водного 1*M*-ного раствора $KBrO_3$:

(IV) ; (VI) ; (VII)

Триптиценхинон (III) подвергался каталитической гидрогенизац над скелетным никелем при 45° в среде свежеперегнанного диоксана. результате реакции поглощается 1 моль водорода, что приводит к образ ванию триптиценгидрохинона (IV). Суммарные объемы поглощенного были близки к теоретическим [5].

Гидрогенизация (II) проводилась в тех же условиях. Продукт гидр рования, перекристаллизованный из диоксана, представлял собой бе цветные кристаллы, т. пл. 224—227° (с разложением). Чистый продукт окислялся на воздухе в присутствии щелочи. В результате гидрировани поглощается 3 моля водорода, что приводит к образованию диола (VI

Для выяснения механизма реакции при проведении гидрогенизац соединения (II), после поглощения одного моля водорода, реакция прекр щалась, продукт отфильтровывался от катализатора и перекристаллиз вывался. Исследование показало, что полученное вещество представля

ой продукт (VII) — 1′, 2′, 3′, 4′, 5′, 6′-гексагидро(2,3; 5′, 6′) (5,6; 5″, (7,8; 5‴, 6‴)-трибензобицикло-(2,2,2)-октадиен-6,7-дион-1′, 4′—соеди-ие, не описанное в литературе. В чистом виде оно представляет со-желтоватые кристаллы с т. пл. 182—3° (с разложением) [6]. Получен-данные служат еще одним примером широко оправдавшейся на опыте ледовательности гидрогенолиза связей при катализе над никелевым ализатором, выведенной из мультиплетной теории [5, 7, 8].

Представлялось интересным изучить поведение при катализе соедине-й с еще более сложной пространственной конфигурацией молекул. Для го был синтезирован диантрилендигидробензохинон (VIII) конденса-й в этилбензоле триптиценхинона (III) с антраценом [9]. Полученное динение, не описанное в литературе, представляет собой желтые крис-лы с т. пл. 268° (с разложением):

(VIII) → (IX)

Гидрогенизация (VIII) в (IX) проводилась в тех же условиях (атмосфер-давление, 45°, никель-скелетный катализатор, диоксан). В результате акции присоединяется один моль водорода. Ход гидрирования (VIII) координатах: скорость — степень превращения в процентах) пред-влен на рис. 1. Для сравнения приведена кривая гидрирования в тех условиях триптиценхинона. Видно, что гидрирование последнего про-кает с большей скоростью.

Таким образом для производных триптицена теперь экспериментально вестны следующие каталитические превращения под действием водоро-:

(II) — (VI) > (III) — (IV) > (VIII) — (IX)

> (IV) — (V) > (IV) — (VI)

На схеме изображены реагирующие части молекул производных трип-цена, формулы которых приведены выше. Каталитические превращения) — (VI); (III) — (IV) и (VIII) — (IX) осуществлены в настоящей боте, а переходы (IV) — (V) и (IV) — (VI) ранее [3]. Последняя реакция данных условиях на никеле не идет и была осуществлена при примене-и хромита меди в качестве катализатора. Реакция, стоящая слева от ачка >, протекает на никеле быстрее, чем стоящая справа. Сравнитель-ая легкость превращений (II) — (VI) и (III) — (IV) установлена нами из

сравнения скоростей реакций, проводимых в одинаковых условиях. I следовательность реакций приведенной выше схемы развивает эксперим тально последовательность реакций при гидрогенизации над никелем [полученную при помощи мультиплетной теории.

Мультиплетная теория позволяет также построить стереохимическ модели активных комплексов рассмотренных реакций. Согласно этой т рии, вследствие малого радиуса действия валентно-химических сил мо кулы соприкасаются с катализатором своими реагирующими атомами, и определяет ориентацию молекул при катализе. Молекулы производн

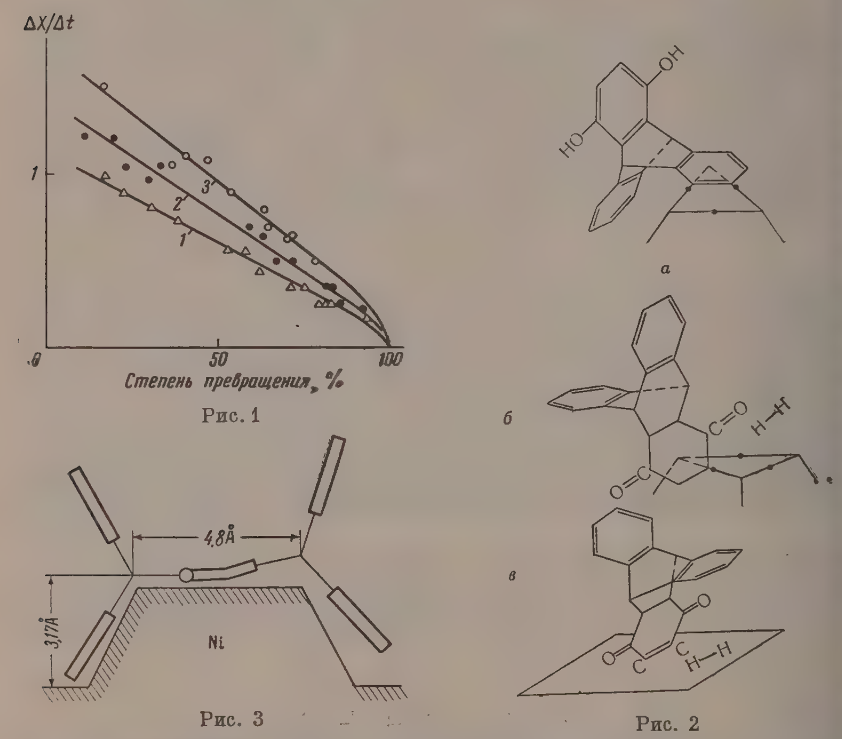


Рис. 1

Рис. 3

Рис. 2

Рис. 1. Гидрогенизация диантрилендигидробензохинона. Скорость гидрогениза $\Delta x/\Delta t$ (*мл* H_2 (НТД) *мин.*) в зависимости от степени превращения диантрилендигид бензохинона (кривые *1* и *2*) и триптиценхинона (кривая *3*)

Рис. 2. Стереохимические модели активных комплексов при гидрогенизации про водных триптицена

Рис. 3. Схема ориентации молекулы диантрилендигидробензохинона на поверх сти катализатора

триптицена и диантрилендигидробензохинона обладают сложной кон гурацией: шестичленные кольца, примыкающие к центральной бицик ческой системе, расположены под углом 120° друг к другу, что в плане из бразится, соответственно, следующим образом:

Поэтому молекула не может целиком расположиться на плоской по-)хности. На моделях рис. 2 молекулы производных триптицена ориенти-заны к поверхности катализатора согласно указанным требованиям льтиплетной теории. Здесь модель *а* соответствует гидрогенизации (IV), основе секстетного механизма. На рис. 2, *б* изображена модель гидро-изации (VII), причем модель этой дублетной реакции построена в со-сии с моделью, рассмотренной ранее [7]. Существование реакции (VII)→ VI) и соответствующей ей модели рис. 2 с необходимостью следует из о, что происходит реакция (II)→(VI) и реакция (II)→(VII). На рис. 2, *в* строена модель гидрогенизации соединения (II), соответствующая ребер-му расположению шестичленного кольца на поверхности катализатора . Из рис. 2 видно, что в случаях *а* и *б* молекула не умещается на плос-сти ввиду пространственных затруднений, и гидрирование должно про-ходить на выступах катализатора, тогда как в случае *в* гидрирование мо-т протекать и на плоской поверхности катализатора.

В случае гидрогенизации триптиценхинона значительное межатомное стояние O — O в хиноне говорит о том, что гидрирование проводится молекулярным водородом, а атомами последнего, в согласии с требова-ем теории [7].

Описанные нами реакции могут явиться новым стереохимическим ме-дом определения при помощи «жесткой» пространственно сложной моле-лы реагирующего вещества микрорельефа активных центров.

Факт протекания реакции (IV)→(V) говорит о том, что рядом с актив-ми центрами, на которых происходит плоское наложение бензольного льца (рис. 2, *а*), должны находиться впадины глубиной не менее 3,17 Å, помещается второе боковое шестичленное кольцо триптиценгидрохи-на. Аналогичным образом факт, хотя и затрудненной гидрогенизации нтрилендигидробензохинона, указывает на то, что вышеуказанная пло-дка поверхности катализатора, несущая активные центры, должна быть более 4,8 Å, что ясно из рис. 3. Расширение этого метода с применением катализа других соединений с заданной пространственной конфигу-цией молекулы позволит существенно уточнить ряд данных, касающихся крорельефа активных центров катализаторов.

Выводы

Изучена кинетика гидрирования различных производных триптицена никелем. Применение принципов стереохимии совместно со структур-ми принципами мультиплетной теории позволяет строить модели про-жуточных активных комплексов. Несмотря на сложную форму, не даю-ю этим молекулам возможности укладываться плоско на поверхности ализатора, гидрирование идет уже при 45° и 1 атм. Это доказывает, катализ происходит на выступах катализатора, рядом с которыми еются впадины, куда должны поместиться выступающие части моле-л. Модели изученных соединений позволяют оценить глубину впадин 3,17 Å) и ширину выступов (⩽4,8 Å). Таким образом дается метод опре-ления микрорельефа поверхности катализатора.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

А. А. Баландин, Юбил. сборник, посвящен. 30-летию Вел. Окт. соц. рев., Изд-во АН СССР, 1947, стр. 647; Уч. зап. МГУ, 175, 97, 1956.
B. Kremann, Monatsh. Chem., 43, 269, 1922; Ber., 64, 1676, 1931.
P. D. Bartlett, M. J. Ryan, S. G. Cohen, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2649, 1942; 72, 1003, 1950; R. Adams, B. H. Braun, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1152, 1956; 74, 2603, 2605, 5869, 1952.

4. C. L. Thomas, Pat. USA, 2406645, 27, VIII, 1946.
5. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Докл. АН СССР, **110**, 51, 1956.
6. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Докл. АН СССР, **113**, 5[illegible], 1957.
7. А. А. Баландин, Сб. Вопр. хим. кинет., катализа и реакц. способн., Изд. АН СССР, 1955, стр. 461.
8. А. А. Баландин, А. А. Пономарев, Ж. общ. химии, **26**, 1146, 19[illegible].
9. Ж. физ. химии, Хроника, **31**, 1666, 1957.

STEREOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF CATALYSIS

***A. A. Balandin* and *E. I. Klabunovsky* (*Moscow*)**

Summary

The kinetics of hydrogenation of various tripticene derivatives over nickel were investigated. By applying the principles of stereochemistry together with the structural principles of the multiplet theory the models of intermediate active complexes can be obtained. Inspite of a complicated shape which prevents these molecules from flatly lying on the catalyst surface, hydrogenation occurs even at 45° and 1 atm. This shows that catalysis takes place at elevations of the catalyst in the neighbourhood of depressions in which should enter the protruding parts of the molecules. The models of the compounds studied make it possible to evaluate the depth of depressions (⩾3.17 Å) and the width of elevations (⩽4.8 Å). Thus, a method for determining the micro-relief of a surface is obtained.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

КИНЕТИКА ИЗБИРАТЕЛЬНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПЕРЕКИСЕЙ И ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ НАД НИКЕЛЕМ

›ЕАКЦИИ, ПРЕДСКАЗАННЫЕ НА ОСНОВАНИИ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ

А. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин и Н. В. Никифорова

Недавно, благодаря сводке энергий связей, данной Коттреллом [1], ало известно значение энергии перекисной связи —O—O—. Теперь оказось возможным при помощи энергетических уравнений мультиплетной ории заранее рассчитать [2] сравнительную легкость гидрогенолиза этой язи на никелевом катализаторе, поскольку все требуемые для расчета личины оказались известными.

Расчет показал, что высота энергетического барьера, определяющего орость реакции, оказалась равной $-E'' = -14{,}2$ *ккал/моль* (таблица, акция 2). Энергия активации

$$\varepsilon = A - \gamma E''. \qquad (1)$$

ожно считать [3, 4], что для эндотермических реакций $\gamma = 0{,}75$, а для зотермических реакций $\gamma = 0{,}25$; при этом $A = 11{,}5$. Подставляя сюда $'' = 14{,}2$, находим $\varepsilon = 7{,}9$ *ккал/моль*. Следовательно, теория требует, гобы каталитическое гидрирование перекисей и гидроперекисей протеало на никеле легко.

Мультиплетная теория дает возможность сделать еще дальнейшие редсказания, а именно — относительно последовательности гидрироваия различных связей в бифункциональных соединениях, на основании оследовательности вычисленных величин E. Расчеты E по мультиплетой теории для гидрирования различных связей на никеле даны в таблице.

Таблица рассчитана по уравнениям мультиплетной теории, выражающим энергию образования E' и разложения E'' мультиплетного комплеа М, как функцию энергий связи Q:

$$E' = -Q_{AB} - Q_{CD} + Q_{AK} + Q_{BK} + Q_{CK} + Q_{DK}, \qquad (2)$$
$$E'' = Q_{AD} + Q_{BC} - Q_{AK} - Q_{BK} - Q_{CK} - Q_{DK}.$$

десь K означает катализатор, A, B, C, D — атомы внутри реагирующей, ублетной группы в молекуле (индекс)

```
A  D           A — D
|  |  → M →
B  C           B — C
```

Наибольшее из значений $-E'$ или $-E''$ служит энергетическим барьером реакции E. В таблице для семи реакций даны индексы Q, взятые из [2], и $-E$, вычисленные из них по уравнениям (2). В таблице, помимо того, использованы значения

$$Q_{HH} = 104{,}2;\; Q_{HNi} = 55;\; Q_{CNi} = 19;\; Q_{NNi} = 18;\; Q_{ONi} = 48{,}5.$$

В реакции 4 приведены два значения $Q_{\equiv CNi}$ — старое [2] и новое, бо… точное (см. ниже). Место E реакции 4 в ряду таблицы с обоими зна… ниями остается одним и тем же.

Вычисленная последовательность реакций. Уменьшение величины — E способству… реакции. Энергии даны в *ккал*

№	Реакции	Индекс A—B, D—C	Q_{AB}	Q_{AD} / Q_{BC}	—E, ккал
1	Восстановление нитрогруппы	N—O, H—H	77,1	84,3 / 110,6	—18,4
2	Восстановление перекисной группы	O—O, H—H	37,4	110,5 / 110,5	—14,2
3	Гидрирование ацетиленовой связи	C≡C, H—H		90,6 / 90,6	—6,4 / —2,0
4	Гидрирование олефиновой связи	C=C, H—H	46,7	90,6 / 90,6	2,9
5	Гидрирование карбонильной группы	C=O, H—H	83,4	90,6 / 110,0	10
6	Гидрогенолиз связи углерод—кислород	C—O, H—H	77,1	90,6 / 110,0	17
7	Гидрогенолиз связи углерод — углерод	C—C, H—H	66,2	90,6 / 90,6	48

Итак, мультиплетная теория предсказывает следующее [см. табли… и уравнения (2)]:

1) Перекисные соединения должны легко гидрироваться на никел… образуя соответствующие гидроксильные производные.

2) Энергия активации таких реакций должна быть обычно мала.

3) Строение молекул, т. е. природа внеиндексных заместителей, дол… на влиять на скорость гидрирования, если последние неодинаково влияю… на Q_{AB} и Q_{AK} в уравнениях (2).

4) Полифункциональные перекиси при гидрировании над никел… должны претерпевать последовательные реакции в определенной посл… довательности, указанной в таблице.

5) С другими катализаторами этот порядок может изменяться, как э… следует из уравнений (2), в которых энергии связи Q_{AK} будут уже др… гие.

Для проверки этих выводов авторами было поставлено эксперимента… ное исследование кинетики гидрогенизации органических перекисей и ги… роперекисей на Ni, Pd и Pt, так как до этого в литературе на самую возмо… ность этих реакций было всего лишь несколько скудных указаний: кинет… ка их вообще не была исследована. Реакции проводились в растворе в и… тервале температур 5—30° в термостатированной «утке» на быстроходн… качалке. За реакцией следили по скорости поглощения H_2 и по чувстви… тельным качественным реакциям. Получались кинетические кривые ну… вого и первого порядков. Экспериментальные результаты подробнее изл… жены в [5]. Здесь приводятся принципиально важные выводы.

Полученные результаты подтвердили все предсказания мультипле… ной теории, перечисленные выше.

1) Легкость гидрирования видна из большой величины констант ск… ростей реакции [нулевого порядка k_0 (в *мл/мин.*) и первого порядка … (в мин.$^{-1}$)] при 25°, см. ниже.

2) Кажущаяся энергия активации ε действительно оказалась низкой — ольшинстве случаев около 5 *ккал*.

3) Строение перекисных соединений влияет на скорость гидрогениза-., как это видно из найденных k и ε для следующих реакций в присут-ии никелевого катализатора.

Превращение гидроперекиси изопропилбензола в диметилфенилкар-.ол:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-H + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=5,0]{k_0=25,3} C_6H_5-C(CH_3)_2-OH + H_2O.$$

евращение этилфенилизопропилперекиси в диметилфенилкарбинол и ловый спирт:

$$C_6H_5-C(CH_3)_2-O-O-C_2H_5 + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=5,4]{k_0=23,0} C_6H_5-C(CH_3)_2-OH + C_2H_5OH.$$

евращение гидроперекиси тетралина в тетралол:

$$C_{10}H_{11}-O-OH + H_2 \xrightarrow{k_0=5,2} C_{10}H_{11}-OH + H_2O.$$

евращение перекиси бензоила в бензойную кислоту:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C_6H_5 + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=6,5]{k_1=0,35} 2C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH.$$

евращение *трет*.бутилпербензоата в бензойную кислоту и триметил-рбинол:

$$C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-O-C(CH_3)_3 + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=9,4]{k_1=0,32} C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HOC(CH_3)_3.$$

Трет.бутиловый радикал, как заместитель, значительно повышает ε,), вероятно, и препятствует гидрированию ди-*трет*.бутилперекиси данных условиях:

$$(CH_3)_3C-O-O-C(CH_3)_3 + H_2 \xrightarrow{k=0} \text{не изменяется.}$$

4) Приведенные выше данные для одноступенчатых реакций веществ нного состава и строения удовлетворяют последовательности реакций, ебуемой таблицей, так как в них в первую очередь реагирует связь O—O—. Для многоступенчатых реакций полифункциональных перекисей блюдаемая последовательность реакций тоже согласуется с таблицей. ри гидрировании гидроперекиси циклогексена первой восстанавливается рекисная группа (реакция 2 таблицы), а затем с большей скоростью — ойная связь (реакция 4 таблицы). На кривой ясно выражен излом в мо-нт, когда кончает гидрироваться перекисная группа и начинает гидри-ваться двойная связь:

$$C_6H_9-O-O-H + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=5,0]{k_0=6,4} C_6H_9-OH + H_2O;\quad C_6H_9-OH + H_2 \xrightarrow[\varepsilon=7,3]{} C_6H_{11}-OH$$

Таким образом гидрирование непредельных перекисей может служить каталитическим методом получения непредельных спиртов.

В случае ацетиленовой перекиси первой гидрируется перекисная группа (реакция 2 таблицы), затем первая связь в C≡C (реакция 3 таблицы) и последней π-связь в C=C (реакция 4 таблицы)

$$HC\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-O-OH \xrightarrow[\varepsilon=5,5]{+H_2} HC\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow{+H_2}$$

$$\xrightarrow{+H_2} CH_2=CH-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH \xrightarrow[\varepsilon=6,3]{+H_2} H_3C-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}-OH$$

Гидрирование перекиси *n*-нитробензоила протекает в несколько стадий. В первую очередь гидрируются нитрогруппы (реакция 1 таблицы) с образованием промежуточного продукта. Перекисная группа гидрируется во вторую очередь (реакция 2 таблицы), и лишь после этого водород начинает реагировать с образовавшимся в первой стадии промежуточным продуктом. Гидрирование нитроперекиси заканчивается после присоединения 7 молекул водорода на 1 молекулу перекиси:

$$O_2N-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-O-O-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-NO_2+7H_2\rightarrow 2H_2N-C_6H_4-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OH$$

Продукты гидрирования гидроперекиси циклогексена, 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина и перекиси *n*-нитробензоила выделены и идентифицированы. Они представляют собой, соответственно: циклогексанол, *тр*... изоамиловый спирт и *n*-аминобензойную кислоту.

Изучение гидрирования смесей говорит о том, что нормальная последовательность гидрирования функциональных групп происходит тогда, когда обе сравниваемые группы находятся в одной молекуле. В том случае, когда функциональные группы содержатся в разных молекулах, иногда наблюдаются отступления, по-видимому связанные с адсорбционными факторами.

5) В согласии с мультиплетной теорией наблюдались случаи изменения последовательности реакций при применении разных катализаторов. Так, при гидрировании 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина с Pd-чернью последовательность была C≡C>O — O>C=C, а с Pt-чернью C≡C>O — O, C=C, причем связи O — O и C=C гидрировались одновременно.

Выводы

На основании значения величин соответствующих энергий связей мультиплетная теория позволяет рассчитать заранее, иногда довольно сложную, последовательность реакций бифункциональных органических перекисей и гидроперекисей при их гидрировании над никелем. Исследована кинетика, включая определение энергии активации реакций гидрирования гидроперекиси изопропилбензола, этилфенилизопропилперекиси, гидроперекиси тетралина, перекиси бензоила, трет. бутилпербензоата, ди-трет.-бутилперекиси, гидроперекиси циклогексена, 3-гидроперекиси-3-метил-1-бутина и перекиси *n*-нитробензоила. Во всех указанных случаях предсказания мультиплетной теории оправдались на опыте.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

оттрелл, Прочность хим. связей, ИИЛ, М., 1956.
. А. Баландин, Докл. АН СССР, **107**, 85, 1956.
. А. Баландин, А. А. Толстопятова, Ж. физ. химии, **30**, 1636, 1956.
. Н. Семенов, О некоторых проблемах кинетики, Изд-во АН СССР, М., 1954, стр. 31.
. А. Баландин, Л. Х. Фрейдлин, Н. В. Никифорова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 4, 443, 1957; Докл. АН СССР, **112**, 649, 1947.

THE KINETICS OF SELECTIVE CATALYTIC HYDROGENATION OF BIFUNCTIONAL PEROXIDES AND HYDROXIDES ON NICKEL. REACTIONS PREDICTED ON THE BASIS OF THE MULTIPLET THEORY

A. A. Balandin, L. Kh. Freidlin and *N. V. Nikiforova (Moscow)*

Summary

On the basis of the values of the corresponding bond energies the multiplet theory es it possible to calculate in advance rather complicated sequences of reactions of nctional organic peroxides and hydroxides while hydrogenated on nickel. Investi- d was the kinetics (including a determination of the activation energy) of hydroge- on reactions of isopropylbenzene hydroperoxide, ethylphenylisopropyl-peroxide, lin hydroperoxide, benzoyl peroxide, tert. butylperbenzoate, di-tert.-butylper- e, cyclohexene hydroperoxide, 3-hydroperoxide-3-methyl-1-butine, and n-nitrobenzoyl xide. In all these cases the forecasts based on the multiplet theory were corroborated xperiment.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 №

ГИДРИРОВАНИЕ МОНОСАХАРИДОВ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ И МУЛЬТИПЛЕТНАЯ ТЕОРИЯ КАТАЛИЗА

А. А. Баландин и Н. А. Васюнина

Совмещение кислотного гидролиза с каталитической гидрогенизаці в быстро следующий друг за другом последовательности процессов поз ляет превращать целлюлозу и другие полисахариды в соответствую многоатомные спирты с почти количественным выходом. Многоатомі спирты находят себе разнообразные применения, главным образом заменители глицерина и, кроме того, могут быть переведены в последн путем каталитического гидрогенолиза. Обзор полученных результа был дан недавно [1, 2]. Из этих работ, проводимых в содружестве с Научн исследовательским институтом гидролизной промышленности, вытек и настоящая работа.

Важно знать, какая последовательность реакций при гидрогениза моносахаридов и многоатомных спиртов должна иметь место, какие щества будут образовываться в первую очередь, какие — во-втор Мультиплетная теория катализа в очень многих случаях способна совершенно определенный ответ на эти вопросы.

Расчет по уравнениям мультиплетной теории дает следующую по довательность реакций для никелевого катализатора: гидрогенизация носахаридов (высота энергетического барьера — $E = 10$), восстановл гидроксильных групп ($-E = 17$), образование глюконовых кислот (— $= 32$), разрыв углеродных цепей вследствие гидрогенолиза связей С- ($-E = 48$ *ккал/моль*).

В работе показано, что изменение E под влиянием заместит численно равно изменению свободной энергии реакции. Получено со дение с опытом рассчитанной последовательности для всех (около исследованных случаев [3].

Выводы

Авторами и С. В. Чепиго (Всесоюзный научно-исследовательский и ститут гидролизной промышленности) была найдена и изучена реакция местного кислотного гидролиза и гидрировния целлюлозы и других сахаридов в многоатомные спирты в присутствии Ru [1,2]. При гидри нии моносахаридов в присутствии никеля происходят различные реа последовательность которых оказывается возможным рассчитать зар пользуясь энергетическими уравнениями мультиплетной теории (30 случаев) [3].

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

1. С. В. Чепиго, А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, А. П. геев, Хим. наука и пром-сть, 2, 416, 1957.
2. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, Г. С. Барышева, С. пиго, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 3, 392, 1957.
3. А. А. Баландин, Н. А. Васюнина, Докл. АН СССР, 117, 84,

HYDROGENATION OF MONOSACCHARIDES AND POLYATOMIC ALCOHOLS AND THE MULTIPLET THEORY OF CATALYSIS

A. A. Balandin and *N. A. Vasiunina* (*Moscow*)

Summary

The authors in collaboration with S. V. Chepigo have found and investigated reaction in which acid hydrolysis and hydrogenation of cellulose or other polysaccha-des proceed jointly in the presence of Ru[1,2] to form polyatomic alcohols. The hydroge-tion of monosaccharides in the presence of nickel is accompanied by various reactions ose sequence can be predicted by using the energy equations of the multiplet theory out 30 cases) [3].

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

ДЕЙСТВИЕ ФЕРМЕНТОВ И ОПТИЧЕСКИ-АКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ МУЛЬТИПЛЕТНОЙ ТЕОРИИ КАТАЛИЗА

А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский

Теория катализа применялась к ферментативным реакциям на разн стадиях своего развития. Многие из этих применений прочно вошли в э зимологию [1—3]. Ниже к реакциям, происходящим под действием фе ментов и их химических моделей, применяется мультиплетная теория к тализа [4], рассматривающая главным образом структурные и энергет ческие факторы в катализе.

Мультиплетная теория может быть распространена на изучение ферме тов и диссимметрических катализаторов потому, что ферменты являют коллоидными, т. е. микрогетерогенными катализаторами. Примен мультиплетную теорию, легко удается систематизировать как реакции фе ментативного катализа, так и реакции, катализируемые химическими м делями ферментов. Большинство ферментативных реакций имеет дубле ный или триплетный индекс, причем разным типам ферментов, больш частью, соответствуют разные индексы реакций. Индексы естествен укладываются в мультиплетную классификацию, с которой находится согласии классификация, принятая в энзимологии [5].

Классификация ферментативных реакций по их индексам позвол в ряде случаев улучшить существующую классификацию. В табл. 1 при дены типы ферментов и индексы некоторых реакций, катализируемых им.

Большое число ферментативных реакций с одинаковым индексом сп собно протекать под действием различных ферментов более узкой изби тельности: это происходит вследствие влияния внеиндексных заместител.

В этой связи представляет интерес возможность систематизации основе мультиплетной теории асимметрических ферментативных реакц и реакций, катализируемых их химическими моделями — дисиммет ческими органическими и неорганическими катализаторами (см. [6, 7.

В табл. 2 приведены ферменты и соответствующие индексы ката зируемых ими асимметрических реакций.

Органические катализаторы — модели ферментов — способны про дить все реакции, характерные для действия ферментов. При этом хим ческие модели обнаруживают интересную особенность: диапазон их де ствия несравненно шире, чем у ферментов, хотя оно и не так строго с реоспецифично.

Среди стереоспецифических моделей ферментов существуют случ как чисто гомогенных, так и, по-видимому, коллоидных моделей ферм тов, т. е. микрогетерогенных, а также и чисто гетерогенных дисиммет ческих моделей ферментов. В табл. 3 представлены микрогетерогенн дисимметрические органические катализаторы — химические моде ферментов, указан фермент, действие которого они воспроизводят, и инд реакции.

В случае чисто гетерогенных катализаторов, нанесенных на дисимм рический носитель, стадию дисимметризации легко отделить от а катализа, так как первая сводится к асимметрической адсорбц В табл. 4 перечислены гетерогенные органические и неорганичес модели ферментов.

Таблица 1

Типы ферментов и их индексы (в скобках приведены некоторые характерные заместители)

Фермент	Индекс	Фермент	Индекс
1. Эстеразы Холинэстераза (О)	C O ‖ | O H	7. Окислительные ферменты а) Содержащие Fe катализа	C=O H H O—O
		Пероксидаза	C—O H H O—O
Фосфатазы	P O ‖ | O H	Цитохром *c*, оксидаза диоксималеиновой кислоты	O=O H H C=C
Сульфатазы	S O ‖ | O H	б) Содержание Cu Тирозиназа	C O | ‖ H O
2. Карбогидразы Мальтаза (С)	C O ‖ | O H	8. Дегидразы	C—O H H A—B
3. Ферменты углеводного обмена Фосфорилаза	C O | | O H	9. Ферменты, восстанавливающие цитохром *c*, и желтые ферменты	C—O H H A—B
		10. Нуклеиндезаминазы Гуаназа'	C O ‖ | N H
4. Нуклеазы Нуклеозидаза	C O | | N H	11. Различные оксидазы Липоксидаза	C—O C—O
		Дегидраза жирных кислот	O—O H H C—O
5. Амидазы Уреаза	C O | | N H	12. Десмолазы Декарбоксилаза	C H | | C—O
6. Протеолитические ферменты Пепсин	C O | | N H	Угольная ангидраза	C—O ‖ | O H
		13. Гидратазы и мутазы	C O ‖ | C H
		Фумараза Коглиоксалаза	C S ‖ | O H

В ферментативных реакциях заместители не только влияют на энергии реагирующих связей, находящихся в индексе. Более тонкую настройку дает структурное соответствие заместителей. На это указывает гетерогенный катализ оптически-деятельных веществ. Комплекс дублетной индексной группы по своей симметрии неактивен оптически, между тем оптически-неактивный катализатор, отложенный на оптически-активном носителе, например, металл на кварце, избирательно ускоряет реакцию одного оптического антипода из их смеси. Отсюда следует,

Таблица 2

Типы ферментов и индексы асимметрических реакций

Фермент	Индексы реакции
1. Оксинитрилаза	[C C≡N / ‖ | / O H] → [C—C≡N / | / O—H]
2. Редуктаза	[C H / ‖ | / C H] → [C—H / | / C—H]
3. Карболигаза	[C C / ‖ | / O H] → [C—C / | / O—H]
4. Кетоальдомутаза	[C H / ‖ | / C O] → [C—H / | / C—O]

Таблица 3

Дисимметрический органический катализатор — химическая модель фермента	Фермент, действие которого воспроизводит модель	Индекс реакции
Алкалоиды (хинин, никотин, стрихнин, бруцин)	Карбоксилаза	[C H / ‖ | / C O]
	Редуктаза	[C H / ‖ | / C H]
	Эстераза	[O C / | | / H X] X=OH, Cl
	Оксинитрилаза	[C C≡N / ‖ | / O H]
Производные камфоры (камфорсульфокислота, бромкамфорсульфокислота)	Эстераза	[O C / | | / C X]
	Кетоальдомутаза	[C H / | | / C—O]

что стадия адсорбции асимметрична, а стадия катализа симметрич[н] [7, 8].

Для того чтобы такое положение заместителей с их большими ван-де[р]ваальсовыми атомными радиусами было возможно, нужно чтобы наход[и]лась достаточная выемка рядом с активным центром, на котором атом[ы] индекса имеют меньшие валентно-химические радиусы (ср. доклад А. А. Б[а]ландина и Е. И. Клабуновского «Стереохимическое изучение механиз[ма] катализа» и [9]).

Таблица 4

Гетерогенные катализаторы — модели ферментов

Гетерогенный катализатор — модель фермента		Фермент, действие которого моделировано	Индекс реакции
катализатор	дисимметрический носитель		
1. Этиламин	Целлюлоза	Оксинитрилаза	C C | | C H
2. Щелочь	Правый и левый кварц	Карбоксилаза	C H | | C—O
3. Этиламин	Целлюлоза	Нет аналогии: действие обратно действию глутамино дегидразы	C H ‖ | N H
4. Палладий	Шелк	Дегидраза	C C ‖ | H O
5. Металлы	Правый и левый кварц	Редуктаза	C H ‖ | C H
		Кетоальдомутаза	C H ‖ | C O

Рассмотрение структуры ферментов позволяет составить представле-е о характере выемок, в которые помещаются зарамочные заместители. :ли на поверхности молекулярного кристалла вынуть молекулу или ну ее часть, то образуется выемка, в наиболее возможной степени по-оряющая форму вынутой молекулы. В такую выемку может поместиться кая же или очень близкая по структуре часть молекулы другого сорта, одящая в выемку, часть которой одинакова с вынутой или близка к ней форме. Тогда образуется нечто вроде поверхностного твердого раствора, ичем особую роль должен играть поверхностный изоморфизм.

Сказанное выше обосновывает то, что на поверхности ферментов, дей-вующих, как известно, при низких температурах, боковые внеиндексные местители субстратов притягиваются к поверхности ря-м с активными центрами, на которые налагаются реа-рующие индексные атомы.

II

III

I

Рис. 1. Уровни энергии. Обозначения см. в тексте

Схема уровней энергии молекул в растворе (*I*), моле-ул на активном центре без адсорбции внеиндексных за-естителей на носителе (*II*) и то же, но с адсорбцией по-едних на носителе (*III*) дана на рис. 1. Энергетический арьер *I* — *II* больше чем *I* — *III*, отчего в *I* — *III* ре-ция ускоряется. Если адсорбируемые внеиндексные аместители не совсем укладываются в свою выемку а поверхности, то вследствие увеличения расстояния между моле-улами теплота адсорбции *II* — *III* уменьшается. Скорость реак-ии будет всего больше, когда разность уровней *II* — *III* будет макси-альная, что происходит, когда адсорбированная часть молекулы как раз ходит в выемку. Данная модель объясняет в принципе высокую изби-ательность ферментов.

Молекулярная адсорбция заместителей при индексе — поверхностный зоморфизм — дает также объяснение особенно большой скорости фер-

ментативных реакций. Молекула удерживается на поверхности фермен[illegible] в требуемом для реакции положении (энтропийный фактор). Адсорбц[illegible] внеиндексных заместителей уменьшает энергетический барьер реакц[illegible] и величину теплоты адсорбции (энергетический фактор). Молекулы, [illegible] сорбированные такими группами, оказываются сильнее прижатыми с[illegible] ими индексными атомами к активным центрам катализатора — фермен[illegible] что подобно действию высокого давления.

Согласно мультиплетной теории, хромофорной группой являет[illegible] индексная группа активированного комплекса, а ауксохромное влия[illegible] сказывается на изменении энергии свя[illegible] внутри индекса вследствие изменения хи[illegible]ческой природы и строения заместител[illegible] Такой эффект способен передаваться по це[illegible] заместителя, доходя до индексной груп[illegible]

Однако накопившийся эксперимента[illegible]ный материал по стереонаправленным [illegible]акциям показывает, что влияние [illegible]местителей в гомогенном катализе нел[illegible] свести только к такому ауксохромному [illegible]фекту, и что существует еще другой эффе[illegible] заключающийся во взаимодействии конф[illegible]гурационно-соответствующих друг дру[illegible] групп зарамочных заместителей.

Такое соответствие влечет за собой [illegible] наилучшее наложение молекул друг на д[illegible]га, а именно оптимальный энтропийный ф[illegible]тор, рассматриваемый при гетерогенном ка[illegible]лизе, а также оптимальный энергетическ[illegible] фактор. Очевидно, что еще сильнее эти [illegible]фекты будут выражены, если вне инде[illegible] будут подходить друг к другу не толь[illegible] атомы разных молекул, но и вообще ат[illegible]ные части молекул, входящих в проме[illegible]точный комплекс, будут соприкасаться [illegible]емками одних с выпуклостями других [illegible] действием молекулярных сил и водородных связей (рис. 2).

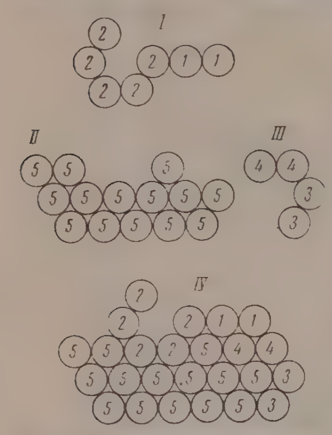


Рис. 2. Схема действия ферментов. Образование промежуточного комплекса ферментативной реакции. *1* — атомы индексной группы; *2* — атомы заместителей; *3* — атомы кофермента; *4* — атомы активной части кофермента; *5* — атомы белковой части

Таким образом мультиплетная теория, в принципе, может объясн[illegible] и различную каталитическую реакционную способность оптических и[illegible]меров в растворе.

Выводы

Мультиплетная теория позволяет создать, с точки зрения их индекс[illegible] рациональную систематику ферментативных реакций, которые почти [illegible] оказываются принадлежащими к дублетному и триплетному типам. То [illegible] самое относится к асимметрическому катализу и к действию химичес[illegible] моделей ферментов. Химические различия атомов внутри индекса (т.[illegible] реагирующей группы атомов) ведут к избирательности действия. Влия[illegible] внеиндексных заместителей на энергии связей внутри индексов во мно[illegible] подобно ауксохромному эффекту и приводит к более тонкой избирате[illegible]ности. В ферментативных реакциях происходит наложение внеиндекс[illegible] частей молекул и ферментов соответствующей конфигурации и этим [illegible]тигается как особенно высокая избирательность действия ферментов, вк[illegible]чая стереоспецифичность, так и особенно высокая их активность.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

G. Bredig, Inorg. Ferments. Colloidal Chemistry, VII, N. Y., 1928.
L. Michaelis, P. Rona, Biochem. Z., **60**, 62, 1949.
Л. Вулли, Учение об антиметаболитах, ИИЛ, М., 1954.
А. А. Баландин, Уч. зап. МГУ, **175**, 97, 1946. Изв. АН СССР, 4, 634, 1956; Ж. физ. химии, **31**, 457, 1957; Докл. АН СССР, **114**, 1008, 1957; Проблемы советской науки, Научные основы подбора катализаторов, Изд-во АН СССР, 1954; Ж. общ. химии, **26**, 1146, 1956; Ж. физ. химии, 5, 679, 1934; Изв. АН СССР, 4, 339, 1945; Успехи химии, **13**, 365, 1944.
Дж. Б. Самнер, Г. Ф. Сомер, Химия ферментов, ИИЛ, М., 1948; В. А. Энгельгард, Сб. «Ферменты», Изд-во АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 124.
Е. И. Клабуновский, Сб. докл. на Международ. совещ. «Возникновение жизни на Земле», 1957, М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 107.
Е. И. Клабуновский. Хим. наука и пром-сть, **2**, 197, 1957.
Е. И. Клабуновский, В. В. Патрикеев, Докл. АН СССР, **76**, 485, 1951.
А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Докл. АН СССР, **110**, 571, 1956; **113**, 585, 1957; Ж. физ. химии **31**, 1666, 1957.

THE ACTION OF ENZYMES AND OPTICALLY ACTIVE CATALYSTS FROM THE VIEWPOINT OF THE MULTIPLET THEORY OF CATALYSIS

A. A. Balandin, E. I. Klabunovsky (Moscow)

Summary

On the basis of the multiplet theory it is possible to systematize conveniently enzyme ıctions according to their indices. Almost all the reactions can be classified as doub-, or triplet ones. The same holds true for asymmetric catalysis and for chemical models enzymes. The chemical differences between the atoms within the reaction index (i. e. e reacting group of atoms) lead to selectivity of action. The effect of outer substi-ents on the bond energies within the indices is similar in many respects to the auxo-rome effect and results in better selectivity. In enzyme reactions the portions of the olecules and enzymes of the corresponding configuration, which are outside the reac-on indices, are superimposed, resulting in especially high selectivity of enzyme action, cluding steric specificity, as well as a particularly high enzyme activity.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 № 1

К ВОПРОСУ О ПОСТОЯНСТВЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ЕДИНИЦЫ ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская

На протяжении многих десятилетий считалось установленным, что носителями каталитической активности на поверхности твердого тела являются относительно немногочисленные и различающиеся между собой по энергии активные центры. Считалось, что дезактивация катализатора (спекание, отравление) является результатом вывода из строя, в первую очередь, наиболее активных (хотя и немногочисленных) центров их поверхности.

В 1953 г. Г. К. Боресков, анализируя значения величины каталитической активности, отнесенной к единице поверхности катализатора, показал, что их колебания сравнительно невелики, и высказал предположение, что каталитическая активность определяется химической природой (составом и строением) катализатора и что каталитическая активность единицы поверхности катализатора данного состава есть величина приблизительно постоянная [1]. Таким образом, активность единицы веса катализатора данного состава должна определяться, практически, развитием его доступной поверхности, поскольку активность единицы поверхности остается постоянной.

Ввиду принципиального значения предположений Г. К. Борескова, мы хотим рассмотреть с этой точки зрения наши данные о зависимости каталитической активности γ-окиси алюминия и алюмосиликатных катализаторов от степени их термического старения (спекания).

γ-Окись алюминия (γ-Al_2O_3). Изучалась дегидратация изопропилового спирта в адсорбционном слое на активной окиси алюминия [2]. В результате двухчасового прокаливания при 550, 700 и 900°С удельная поверхность исследовавшегося образца γ-окиси алюминия уменьшилась от 244 до 200 и 100 $м^2/г$ соответственно, причем число каталитически активных мест (занимающих 0,13—0,24% всей поверхности) на 1 $см^2$ существенно не изменилось (табл. 1 [2]). Каталитическая активность при этом упала в шесть раз, а удельная активная поверхность — примерно в три раза. Активность единицы общей поверхности уменьшилась в ~2,5 раза в результате уменьшения в 1,5 раза доли активных мест на ней и, что особенно важно, уменьшения почти вдвое скорости реакции на единицу активной поверхности катализатора.

Из этих результатов можно сделать следующие выводы.

Во-первых, поверхность γ-Al_2O_3 неоднородна. Каталитически активной является лишь небольшая ее часть (до 0,25%).

Во-вторых, каталитические свойства единицы поверхности γ-Al_2O_3 могут изменяться в зависимости от условий генезиса и эксплуатации катализатора.

В-третьих, следует констатировать, что наблюдаемые различия в каталитической активности (изменения свойств) единицы поверхности, действительно, относительно невелики и не приводят к обычно ожидаемым порядковым различиям этой величины.

Алюмосиликатные катализаторы. В работе А. В. Агафонова и М. А. Калико [3] и нашей [4] было показано, что кре

крекинга стандартного газойля на алюмосиликатных катализаторах

Объем засыпанного в реактор катализатора равен 25 $см^3$, за исключением опыта (≠), в котором $V = 22,4$ $см^3$

Характеристика образца	Насыпной вес образца Δ, $г/см^3$	Выход продуктов в вес. % к сырью					Глубина крекинга, %	Бромное число фракции до 200°С	Удельная поверхность, $м^2/г$	Общая поверхность катализатора в реакторе $S\Delta V$, $м^2$
		дистиллат	газы крекинга	фракция до 200 °С	фракция выше 200°С	газы дебутанизации				
Мелкопористый шариковый алюмосиликагель *										
Условия прокаливания:										
2 часа 550 °С	0,825	80	11,3	40,0	34,0	5,2	66	—	480	8860
2 » 800 °С	0,952	83,8	8,25	38,3	35,1	3,8	61,7	—	252	5970
6 час. 750 °С в токе водяного пара	0,967	95	3,3	22,1	68,6	4,0	31,4	—	91	1970
Образцы промышленного таблетированного алюмосиликатного катализатора крекинга										
Срок эксплуатации (месяцы):										
Свежий	0,560	85,8	9,1	38,0	38,5	4,3	64,5	18,5	200	2800
2,5 **	0,635	88,0	8,3	26,1	54,4	3,6	45,6	18,6	116	1850
11	0,624	87,8	9,2	26,2	54,6	2,3	45,4	17,5	107	1680
18 а ***	0,633	90,4	6,6	25,0	58,3	3,6	41,7	28,0	108	1700
18 б ***	0,658	91,9	7,3	21,4	64,4	2,3	35,6	34,0	87	1420
19	0,636	89,0	8,1	27,6	53,0	3,0	47,0	25,0	108	1730

* Предоставлен нам Э. М. Кагановой и Б. Л. Молдавским.

** В процессе эксплуатации был перегрет до 800°С в атмосфере водяного пара.

*** Образцы отобраны из верхней (18 а) и нижней (18 б) зоны реактора.

рующая способность единицы доступной поверхности по отношени изопропилбензолу (скорость реакции на единицу поверхности) у алюмс ликатных катализаторов одинакового состава с различной пористой стр турой одинакова (см. табл. 1 [4]). Скорость крекинга кумола в дина ческих условиях при 400° С и атмосферном давлении (скорость под 1,1—1,2 *см*^{3} кумола в час на 1 *см*^{3} катализатора) пропорциональна сум ной поверхности испытуемого образца катализатора, загруженного в ре тор. На основании этих фактов в качестве меры каталитической акт ности алюмосиликатов данного химического состава в отношении креки углеводородов была предложена величина произведения удельной пове ности образца S на его насыпной вес Δ [4].

Однако каталитические свойства алюмосиликатных катализаторов исчерпываются крекирующей способностью. Активный алюмосиликат катализатор кроме расщепления углеводородов (которое, впрочем, т носит специфический характер, отличный от наблюдающегося при тер ческом крекинге) катализирует перераспределение водорода и другие п цессы. Поэтому вопрос об однородности поверхности и постоянстве ак ности единицы поверхности алюмосиликатных катализаторов требует лее детального рассмотрения.

Нами изучалась пористая структура и каталитическая активн алюмосиликатных катализаторов различной степени дезактивации термической, так и в результате эксплуатации в промышленных услови В нашей работе [5] приведены структурные характеристики изучен образцов алюмосиликатных катализаторов, полученные (как и в рабо [2, 4]) посредством измерения адсорбции паров бензола на них при пом вакуумной установки статического типа. Не останавливаясь подро на вопросах влияния термического старения на пористую структуру у чавшихся образцов, мы ограничимся здесь констатацией того, что в зультате прогрева алюмосиликатных катализаторов при высоких (8 1000° С) температурах, особенно в присутствии водяного пара, а та вследствие эксплуатации в промышленных условиях, происходит зна тельное уменьшение их удельной поверхности и объема мелких пор.

Каталитическая активность исследуемых образцов определялась ст дартным методом [6] на проточной установке посредством крекинга с дартного газойля. Поскольку насыпные веса образцов различались ме собой, с целью сохранения, по возможности, постоянства глубины пре щения поддерживалась постоянной скорость подачи газойля на едини веса (1,2 *см*^{3} газойля на 1 *г* катализатора в 1 час), а не насыпного объ катализатора (25 *см*^{3}). Результаты опытов приведены в таблице. Глуби крекинга в ней называется разность между количеством пропущен газойля и непревращенным остатком (фракция продуктов, выкипаю выше 200° С) в процентах к пропущенному газойлю. Выход бензина о делялся по фракции продуктов, выкипающей до 200° С.

В силу консекутивности процесса, а также влияния диффузии в мел порах [1], выход бензиновой фракции сравнительно слабо изменялся изменении времени контакта и активности катализаторов. Поэтому де тивация образцов (уменьшение поверхности катализатора в загружен объеме катализатора, т. е. величины $S \cdot \Delta \cdot V$), как это видно на рис. 1 менее резко сказывается на выходе бензиновой фракции, чем на глу крекинга. В соответствии с [3, 4] у таблетированных образцов, пов ность которых благодаря наличию крупных и переходных пор оказыва доступной для молекул углеводородов гайзоля, крекирующая способн пропорциональна поверхности катализатора в реакторе ($S \cdot \Delta \cdot V$). На тив, у мелкопористых шариковых катализаторов значительная часть верхности мелких пор оказывается недоступной для крупных молеку зойля (каталитическая ультрапористость) и каталитическая способн активных образцов (с высокими значениями $S \cdot \Delta \cdot V$) используется не ностью. С другой стороны, мелкие поры, недоступные для крупных

ул углеводородов газойля, оказываются доступными для более мелких лекул, и выход газа на мелкопористых образцах растет пропорциональ- $S \cdot \Delta \cdot V$, т. е. быстрее, чем выход бензиновой фракции. На таблетирован- х же катализаторах, у которых, практически, доступна вся поверх- ть, молекулы углеводородов бензиновой фракции адсорбционно вытес- отся с поверхности тяжелыми углеводородами газойля и газообразова- частично подавляется. Эффект каталитической ультрапористости [3] новится очевидным при сравнении зависимости выхода газообразных

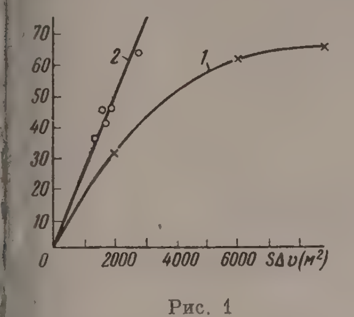


Рис. 1

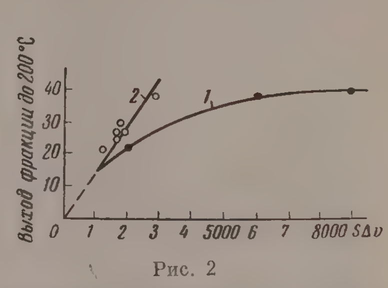


Рис. 2

. 1. Зависимость глубины крекинга от общей величины поверхности загруженного в реактор катализатора: *1* — шарикового и *2* — таблетированного

. 2. Зависимость выхода бензиновой фракции от общей величины поверхности руженного в реактор катализатора: *1* — шарикового и *2* — таблетированного

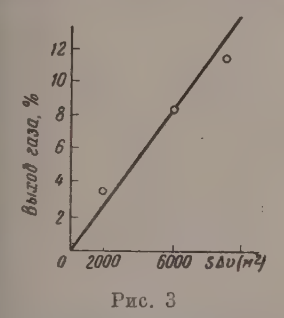


Рис. 3

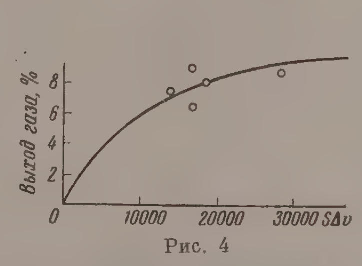


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость выхода газа от общей величины поверхности загруженного в реактор мелкопористого шарикового катализатора

Рис. 4. Зависимость выхода газа от общей величины поверхности загруженного в реактор таблетированного катализатора

одуктов крекинга от величины общей поверхности испытуемого образ- для шариковых и таблетированных катализаторов (рис. 3 и 4). Таким азом полученные результаты, в общем, свидетельствуют о постоянстве екирующей способности единицы доступной поверхности алюмосиликат- х катализаторов различной пористой структуры и степени дезактивации. нако, как видно из таблицы, состав продуктов каталитического кре- нга сильно зависит от степени «старения» катализатора. Бромные числа зиновой фракции продуктов крекинга сильно растут по мере старения талиазторов. Рост этот происходит в области старения таблетирован- го катализатора, характеризующейся величиной удельной поверхности оло 100 $м^2/г$. Отсюда следует, что каталитические свойства единицы верхности алюмосиликатных катализаторов крекинга существенно меняются при старении этих катализаторов. Если крекирующая спо-

собность единицы их доступной поверхности остается, практически, неиз-
менной, то более тонкие специфические ее свойства, как, например, спо-
собность катализировать реакции перераспределения водорода, претерпе-
вают значительные изменения в результате старения и спекания. Отсюда
следует, в частности, расходящийся с результатами работ К. В. Топче-
вой [7] вывод о наличии на поверхности алюмосиликатных катализаторов
по крайней мере двух типов активных центров. Одни из них ответствен-
за процессы собственно крекинга молекул углеводородов, и их число на
единице поверхности катализатора, практически, не меняется при дан-
его составе; другие катализируют процессы перераспределения водоро-
(а также, вероятно, и другие), и их свойства и число на единице пове-
ности катализатора существенно изменяются при его спекании. Эти вы-
воды находятся в соответствии с данными о наличии на поверхности алю-
мосиликатов двух форм кислотных центров: протонных (по Бренстеду)
и апротонных (по Льюису) [8]. Мы полагаем, что центры крекирующего
действия более близки к ионному (протонному) типу каталитически ак-
тивных центров, а центры, катализирующие реакции перераспределе-
водорода,— к электронному (полупроводниковому) типу [9].

В заключение вернемся к основной цели нашего сообщения, а имен-
к вопросу об активности единицы поверхности катализаторов. Обобщая из-
ложенные выше основные результаты и выводы наших работ [2, 4, 5]
можно констатировать следующее. Результаты изучения дегидратации
изопропилового спирта на γ-окиси алюминия и крекинга на алюмоси-
катных катализаторах свидетельствуют о том, что активность единицы по-
верхности катализатора может в одних случаях изменяться, в други —
оставаться неизменной при дезактивации (спекании) катализатора,
а также при изменении его пористой структуры. Таким образом, положе-
ние Г. К. Борескова о неизменности активности единицы поверхности
катализаторов в общем виде не является универсальным и, будучи вер-
в одних случаях (например, расщепление углеводородов на алюмоси-
катах — активные центры ионного типа), может нарушаться в дру-
(дегидратация спирта на окиси алюминия, перераспределение водор-
на алюмосиликатах — центры полупроводникового типа). Следует, одн-
отметить, что в том случае, когда имелась возможность количествен-
оценки изменения абсолютной активности, это изменение, действител-
оказалось не порядковым, а сравнительно небольшим. Эти выводы, р-
меется, не могут быть механически перенесены на иные катализаторы
процессы: различные системы могут вести себя различно. Более общий ха-
рактер, видимо, носит положение о незначительности изменений акти-
ности единицы поверхности. Необходимо дальнейшее накопление количе-
венных данных об активности единицы поверхности широкого круга ка-
лизаторов по отношению к различным реакциям.

Выводы

1. На примерах дегидратации изопропилового спирта на γ-А
и крекинге кумола и газойля на алюмосиликатных катализаторах рассмот-
рен вопрос о постоянстве каталитической активности единицы пове-
ности твердых катализаторов при их дезактивации и изменении по-
той структуры.

2. Из экспериментальных данных следует, что активность единицы по-
верхности в одних случаях может оставаться постоянной (например, ра-
щепление углеводородов на алюмосиликатах,— активные центры ион-
типа), а в других (например, дегидратация изопропилового спирта на
γ-Al_2O_3, перераспределение водорода на алюмосиликатах,— центры полу-
проводникового типа) может изменяться.

3. Наблюдаемые изменения величины активности единицы поверхн-
катализаторов невелики и не меняют порядка ее величины.

ЛИТЕРАТУРА

Г. К. Боресков, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, М., 1955, стр. 5.
Д. П. Добычин, Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Изд-во МГУ, М., 1957, стр. 341.
А. В. Агафонов и М. А. Калико, Ж. общ. химии, **19**, 39, 1949.
Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская, Докл. АН СССР, **109**, 351, 1956.
Д. П. Добычин и Т. Ф. Целлинская, Ж. прикл. химии, 32, 486, 1959.
А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1952.
К. В. Топчиева, Уч. зап. МГУ, № 174, 75, 1955.
I. Trambouze, L. Mourgues, M. Perrin, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 51, № 11—12, 723, 1954.
С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, М.— Л., **6**, 9, 1949.

ON THE CONSTANCY OF THE CATALYTIC ACTIVITY OF A UNIT SURFACE IN SOLID CATALYSTS

D. P. Dobychin and ***T. F. Zellinskaia*** *(Leningrad)*

Summary

Dehydration of isopropyl alcohol on γ-Al_2O_3 and the cracking of cumene and gas-l on aluminum silicate catalysts have been taken as examples in discussing the con-ancy of the catalytic activity of a unit surface in solid catalysts when they suffer des-tivation and their porous structure undergoes a change.

As the experimental results have indicated the activity of a unit surface in some cases ay remain invariable (e. g., the splitting of hydrocarbons on aluminum silicates: ion pe active centres) while in other cases it may vary (e. g., dehydration of isopropyl cohol on γ-Al_2O_3, redistribution of hydrogen on aluminum silicate: centres of semi-nducting type).

The value of the unit surface activity has been found to vary but slightly so that it mains within the same order of magnitude.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

А. В. Агафонов, М. А. Калико, И. Э. Гельмс, М. Н. Первушина и З. И. Рабинович

В результате исследований, проведенных научно-исследовательским институтами нефтяной промышленности, накоплен большой экспериментальный материал по физико-химическим и каталитическим свойствам природных материалов, позволяющий сделать известные обобщения.

В настоящей статье рассмотрены результаты исследований пород преимущественно каолинитового типа, проявляющих свою каталитическую активность уже после простейшей термической обработки.

Ввиду полиминеральности природного сырья, не позволяющей исследовать процессы в чистом виде, рассмотрена лишь общность явлений, сопутствующих формированию каталитической поверхности у естественных и чистых синтетических катализаторов.

Для приготовления катализаторов из природных материалов использован метод термической активации породы в восстановительной среде. Характеристика минералогического состава сделана приближенно с привлечением данных анализов, выполненных лабораториями ВНИГНИ и треста «Востсибнефтегеология». Активность катализаторов оценивалась по индексу активности, принятому техническими условиями для проверки качества промышленных катализаторов, представляющего собою весовой выход бензиновой фракции при крекинге эталонного легкого газойля. Кривые нагревания получены методом дифференциальной термопары, а удельные поверхности и объем пор рассчитаны из изотерм адсорбции паров метилового спирта.

В качестве потенциального сырья для производства катализаторов было исследовано более двух тысяч образцов алюмосиликатов: глин, опок, бентонитов, бокситов и многочисленных месторождений, расположенных в различных районах Союза.

При этом установлено, что появление каталитической активности после термической обработки связано с наличием в исходной породе трех основных минералов: каолинита, галлуазита, аллофана (табл. 1). В группе каолинитовых глин заметно положительное влияние каолинита на активность получаемого катализатора. Из каолинитовых глин более высокая каталитическая активность достигается у смешанных каолинито-галлуазитовых пород. Наибольшие возможности для получения высокоактивных катализаторов дает присутствие аллофана. В этой же таблице можно видеть отрицательное влияние на каталитические свойства породы примесей окислов железа.

Характерные признаки отдельных минералов, проявляемые ими при нагревании в результате обезвоживания и изменения структуры вещества общеизвестны. Для выявления связи термографических эффектов с каталитическими свойствами породы кривые нагревания характерных природных материалов были сопоставлены с кривыми для близких по химическому составу синтетических алюмосиликатных катализаторов.

Таблица 1

яние минералогического состава на каталитические свойства некоторых глин

№ образца	Наименование породы	Индекс активности	Содержание Al$_2$O$_3$, %	Содержание Fe$_2$O$_3$, %	Основные породообразующие минералы: свободный Al$_2$O$_3$, %	Основные породообразующие минералы: группа каолинита	Прочие алюмосиликаты
	Матросовская глина	15,5	29,4	1,72	4	24	72
	Талалаевская глина	19,7	34,7	2,67	7	31	62
	Нижнеувельская глина	20,3	37,8	2,0	4	43	53
	Латнинская глина	24,8	39,5	1,27	3	60	37
	Трошковский каолин	30,1	37,8	0,47	7	66	27
	То же	27,5	31,4	2,06	Преимущ. каолинит		
	»	28,7	30,3	1,17	Каолинит с включением галлуазита		
	»	26,6	31,1	2,58	Преимуществ. галлуазит		
	Шенуровская	37,6	47,8	2,7	Аллофан, следы галлуазита		
	»	25,8	46,2	7,5	Аллофан (50%); галлуазит (5—20%); бурые гидроокислы		
	»	27,0	36,0	7,1	Смесь аллофана и галлуазита		
	»	32,6	—	2,2	Галлуазит (50%); аллофан (5—20%)		
	»	14,2	35,3	3,2	Галлуазит; следы аллофана; кварц		
	»	14,7	38,6	4,2	То же		

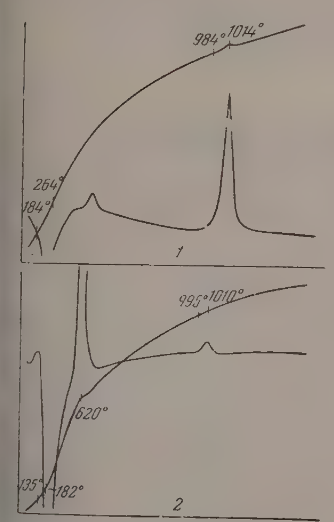


Рис. 1. *1* — синтетический катализатор из нефелина; *2* — синтетический катализатор тип 6НКЗ, с содержанием 30% Al$_2$O$_3$

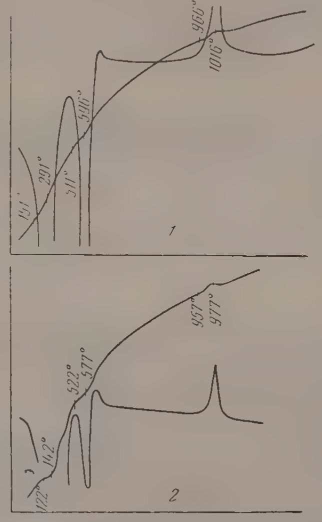


Рис. 2. *1* — Шенуровская аллофано-галлуазитовая порода, образец 10/20; *2* — то же — Чернецовский участок

. 1—2 приведены кривые нагревания природных и синтетических катааторов.

Общим для термограмм исследованных образцов является наличие ических эффектов в определенной зоне температур: низкотемпературэ эндоэффекта в области температур 100—200° и высокотемпературного эффекта в области 900—1000°. Первый обычно увязывается с отдачей

адсорбционной и цеолитной воды пористыми образцами, второй объяняется изоморфными переходами вещества или минерализацией свобоных окислов алюминия и кремния с образованием муллита; последнее породах каолинитового типа совмещается с процессом распада каолинового ядра.

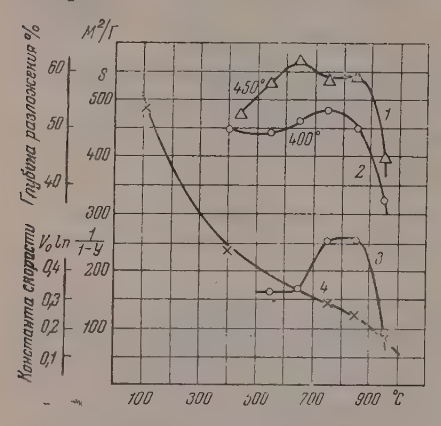


Рис. 3. Каталитические свойства и удельная поверхность синтетического катализатора типа 6НКЗ в зависимости от температуры прокаливания: 1 — глубина разложения при 450°; 2 — глубина разложения при 400°; 3 — изменение константы скорости; 4 — изменение удельной поверхности

Изменение каталитических свойств и удельной поверхности некоторых из сопоставленных термографически образцов катализаторов в зависимости от температуры предварительной прокалки исходного материала показано на рис. 3—4. В табл. 2 приведены соответствующие данные по составам, активности и пористой структуре рассмотренных образцов.

Таблица 2

Химический состав, пористая структура и каталитические свойства катализаторов, полученных из различных природных материалов

№	Наименование исходной породы	Сведения о минералогич. составах	Химич. состав, вес. %		Каталитические свойства, индекс		Пористая структура	
			Al_2O_3	Fe_2O_3	активности	стабильности	уд. поверхн. м²/г	уд. объем пор см³/г
1	Синтетический катализатор типа 6НКЗ	Коллоидн. гели	30	0,3	37,2	29,7	180	0,2
2	Синтетический катализатор из нефелина	Коллоидн. гели	44	—	45	36	270	0,3
3	Шенуровская, отборн. образец № 10/20	20—50% аллофана, остальн. галлуазит	—	—	41,7	36,6	240	0,1
4	То же — Центральный участок	50—60% аллофана, остальн. галлуазит	46,5	60,1	35,7	32,2	118	0,1
5	То же — Чернецовский участок	—	55	—	37,2	—	—	—
6	Трошковская глина	Каолинит +гидрослюда(+ галлуазит)	48,2	0,63	27,0	27,5	69	0,1
7	Латнинская глина I с.	75—85% каолинита	41,4	1,1	25,8	21,0	37	0,1
8	Суворовская глина	70% каолинита	43	1,5	21,9	19,9	25	0,0
9	Просянский каолин	90% каолинита	44	0,6	15,2	—	25	0,0

Из приведенных экспериментальных данных следует, что термическое формирование активной поверхности различных катализаторов завершается при температурах 650—850°.

Потеря активности катализатора, сопровождаемая резким сокращением удельной поверхности, наступает при температурах, близких к област

икновения экзоэффекта на кривой нагревания. Если для величины эффекта не наблюдается простой связи с удельной поверхностью и ивностью, то низкотемпературный эндоэффект тем больше, чем больше ьная поверхность и активность катализатора. Величина высокотемпе- урного экзоэффекта зависит от химического состава и возрастает с по- ением содержания окиси алюминия.

Помимо двух названных главных эффектов всем природным материалам ственны эндоэффекты обезвоживания, протекающие при более высо- температурах в пределах 500—600°, отвечающие потере структурной

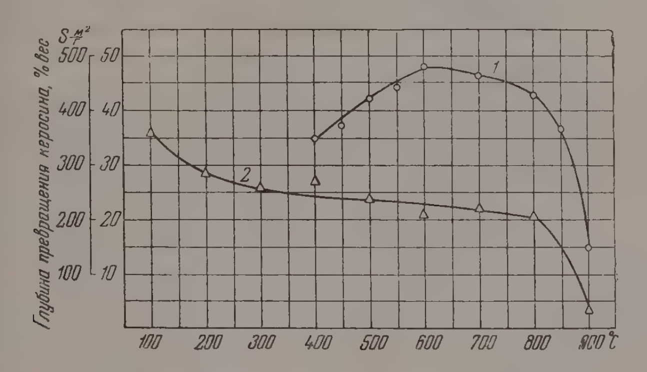


Рис. 4. Каталитические свойства и удельная поверхность природного катализатора из Шенуровской породы в зависимости от температуры прокаливания: *1* — каталитическая активность; *2* — удельная поверхность

ы, что является обязательным для формирования активной поверх- ти. Отсутствие эндоэффекта в области температур 500—600° у синте- еских катализаторов (рис. 1) можно объяснить аморфной структурой тетических алюмосиликатов, в отличие от кристаллического строения родных образцов.

Обсуждение результатов

Экзотермические эффекты являются следствием уменьшения свободной ргии неравновесной фазы твердых тел, которая и может определять со- каталитическую активность алюмосиликатных катализаторов. Такая авновесная фаза имеет место в структуре первичных частиц, образую- х химический скелет алюмосиликатного катализатора. Если при этом ивная поверхность доступна реагирующим молекулам, то каталити- кая активность проявится полностью. Если это условие не удовле- ряется, то, несмотря на наличие рассматриваемого экзоэффекта, актив- ть может не проявляться, т. е. наличие у природных материалов экзо- екта при 900—1000° свидетельствует лишь о «потенциальной» катали- еской активности, проявление которой для некоторых малоактивных мосиликатных пород возможно в результате определенного физико- ического воздействия на их структуру.

Возникновение термоэффектов является результатом одновременного имодействия определенного количества одинаковых группировок эле- тарных частиц (молекул, мицелл, кристаллов и т. п.). Чем больше их группировок в теле, тем оно однороднее. Если группировки эле- тарных частиц содержат неравновесную фазу, ответственную за ката- ический акт, то термоэффект указывает на определенную однородность ализатора и по этому свойству. Принимая во внимание, что однород- ть каталитической поверхности, сохраняемая при достаточно высоких

температурах (850—900°), в известной степени характеризует стабильность катализаторов, следует считать, что четко выраженный высокотемпературный экзоэффект на кривой нагревания природного или синтетического алюмосиликата свидетельствует также о возможности приготовления стабильного катализатора. Более однородная масса с близким к эквивалентному соотношением алюминия и кремния имеет резко выраженный экзоэффект и дает более стабильные катализаторы, чем масса с 10% Al_2O_3.

Таким образом для получения методами термической активации активных катализаторов крекинга природное сырье должно обладать 1) развитой поверхностью и связанным с нею низкотемпературным экзоэффектом (100—200°); 2) четко выраженным экзоэффектом при температурах 900—1000° и 3) химическим составом, приближающимся к эквiатомному соотношению алюминия и кремния.

Из известных минералов этим требованиям в наибольшей степени отвечают аллофаны, отличающиеся к тому же тонкодисперсной структурой. В исследованных образцах пород присутствие аллофана достаточно четко увязывается с признаками повышенной каталитической активности. Другие минералы, в частности, чистые каолинито-галлуазитовые породы дают катализаторы с активностью, колеблющейся в широких пределах. Сравнительно высокая активность в этом случае неизменно сочетается с более развитой поверхностью, а следовательно, с особой тонкодисперсностью минерала. Для образования структуры с удельной поверхностью около 200 $м^2/г$, которой достигают, например, образцы Шенуровской породы, необходимо, чтобы размер кристаллической частицы минерала не превышал 100—150 Å. Обычные галлуазиты имеют дисперсность порядка 1000 Å, что соответствует поверхности 20—30 $м^2/г$.

Эти соображения позволяют высказать предположение, что каталитическую активность многих природных материалов низкой и средней активности, имеющих характерную кривую нагревания (прежде всего четко выраженный экзоэффект 900—1000°) и незагрязненных в большей степени нежелательными примесями, можно увеличить не только приемами химической обработки, но и методами механического воздействия с целью увеличения дисперсности кристаллической фазы. К таким методам можно предположительно отнести сверхтонкое измельчание в коллоидных мельницах и обработку ультразвуком.

Выводы

Показана зависимость активности природных катализаторов от минералогического состава использованных естественных пород, и установлена связь между отдельными термоэффектами на кривых нагревания исследуемых пород с их каталитическими свойствами. Выявлена преимущественная активность аллофановых и наиболее тонкодисперсных каолинито-галлуазитовых пород.

ВНИИ по переработке нефти
и газа и получению искусственного
жидкого топлива

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF A NUMB[ER] OF NATURAL MATERIALS USED IN PREPARING CRACKING CATALYST[S]

A. V. Agafonov, M. A. Kaliko, I. E. Gel'ms M. N. Pervushina an[d]
E. I. Rabinovich (Moscow)

S u m m a r y

In the paper the dependence of the activity of natural catalysts upon the mi[ne]ra[l] composition has been demonstrated and it has been found that there is a relation bet[w]een the thermal effects on the heating curves of some minerals and their manifestati[on] o[f] catalytic properties. The higher activity of allophanes and of the finer of the ca[o]lin[ite] halloysites has been established.

…ИСНЫЙ АЛЮМОСИЛИКАТ-МОЛИБДЕНОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКТИВНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Е. С. Семенова и Л. И. Пигузова

Для сложного процесса деструктивной гидрогенизации получили ши…кое распространение многофункциональные катализаторы, представляю…е, главным образом, сульфиды или сочетания сульфидов металлов IV, … и VIII групп периодической системы элементов. Однако, несмотря на …сокую расщепляющую активность в указанных условиях, некоторые … них, например, WS_2 отличаются слабовыраженной изомеризующей …собностью, что характеризуется низким качеством получаемых бен…новых фракций (пониженные октановые числа). Весьма интересен также …от факт, что в условиях каталитического крекинга — при атмосферном …влении и 400° С—WS_2 почти не проявляет расщепляющей способности …ыход фракций НК—200° С составляет всего 2,5%) и работает преимуще…енно как дегидрирующий катализатор. Это можно, по-видимому, объ…нить его весьма слабокислыми свойствами, в отличие от алюмосиликат…х катализаторов [2—5].

Синтез новых активных и селективных катализаторов деструктивной …рогенизации осуществлялся, исходя из предположения, что различные …нкции катализаторов в процессе могут обуславливаться различными … характеру действия компонентами, например, гидрирующими и рас…пляющими. Известно, что расщепляющая активность типично гидри…ющих катализаторов усиливалась при введении в них компонентов, …адающих кислыми свойствами [6, 7].

В этой связи были использованы соосажденные алюмосиликатные ката…заторы, обладающие кислыми свойствами и применяемые при крекинге …личных видов сырья [8]. В качестве гидрирующего компонента был …бран молибденовый ангидрид, который в виде раствора молибдата ам…ния вводился в Al—Si, влажную массу. Синтез такого катализатора …овывался на высокотемпературных реакциях между частично дегид…ированными соединениями, находящимися в твердой фазе [9—11]. …убина взаимодействия их увеличивается с повышением степени гидра…ции компонентов [12].

Испытания алюмосиликат-молибденового катализатора деструктив…го гидрирования не позволили еще однозначно утверждать, что он …дставляет соединение с новыми свойствами, отличающимися от …ойств входящих в него компонентов или их механической смеси.

Сопоставление активностей в процессе деструктивной гидрогениза…и алюмосиликат-молибденового катализатора и входящих в него компо…нтов алюмосиликатного расщепляющего и алюмомолибденового гидри…ющего, а также механической смеси последних представлено в табл. 1 …характеристика пористой структуры этих систем в табл. 2.

Характеристика пористой структуры указанного катализатора резко …ичается от структуры алюмосиликатного компонента. При введении …него MoO_3 наблюдается сокращение величин удельной поверхности и …ъема пор.

Алюмосиликат-молбденовый катализатор (образец 4, табл. 1), приго…ленный из гидратированного алюмосиликатного геля и раствора мо-

Таблица

Активность алюмосиликат-молибденового катализатора, его компонентов и см[еси] их в процессе деструктивной гидрогенизации*

Условия опыта: температура 450° С, давление —300 *ати*, подача H_2 — 1500 ... сырья, объемная скорость 1,0 *л* сырья/*л* катализатора в час.

Сырье: фракция 320—450 °С прямой перегонки ромашкинской нефти (сульфиру- щихся углеводородов 45 объемн. %, серы— 1,5 вес. %)

Характеристика катализатора и его компонентов	Объемный вес, *г/мл*	Содержание в катализаторе, вес. %		Характеристика гидрогенизата		Глуб... гидри... вания
		MoO_3	Al_2O_3	выход фракции НК—200 °С, вес. %	содержание сульфирующихся углеводородов, объемн. %	
Al — Si крекирующий компонент, прокаленный при 650 °С	0,62	0	15	22,0	24,0	50
Al — Mo гидрирующий компонент, прокаленный при 650 °С	0,52	30	70	18,0	7,5	83
Al — Si + Al — Mo смесь прокаленных компонентов	0,61	5,8	26	27,0	23,0	53
Al — Si — Mo, катализатор деструктивной гидрогенизации из гидратированных окислов	0,64	6,0	26,5	48,0	12,0	73

* Работа по испытанию катализаторов проводилась в лаборатории М. В. Рысак...

Таблица 2

Характеристика пористой структуры алюмосиликат-молибденового катализатора и его компонентов

№ катализаторов	Состав катализаторов по окислам	Объемный вес, *г/мл*	Характеристика пористой структуры		
			S уд, *м²/г*	V пор, *мл/г*	средний радиус пор, Å
1	$Al_2O_3—SiO_2$	0,62	280	0,45	35—40
2	$Al_2O_3—MoO_3$	0,52	73	0,26	71,0
3	Смесь: $Al_2O_3—SiO_2$ и $Al_2O_3—MoO_3$	0,61	59	0,14	82,0
4	$Al_2O_3—SiO_2—MoO_3$	0,64	90	0,26	55,0

Таблица

Зависимость расщепляющей способности алюмосиликат-молибденового катализа[то]ра от активности алюмосиликатного компонента

Условия опыта: температура 420 °С, давление 150 *ати*, объемная скорость ... сырья/*л* катализатора в час, подача водорода 1500 *нл/л* сырья.

Сырье: фракция 240—450 °С газойля каталитического крекинга, содержание: се[ры] — 1,65 вес. %, сульфирующихся углеводородов — 51,5%

№ катализатора	Объемный вес, *г/мл*	Индекс активности Al — Si компонента	Характеристика гидрогенизата		Глуби... гидриров... сырья,
			содержание фракции НК — 200 °С, объемн. %	содержание сульфирующихся углеводородов, объемн. %	
5	0,62	42,0	40,0	35,0	32,0
6	0,65	24,1	30,0	36,0	30,0

бдата аммония, обладал достаточно высокими расщепляющими и гидрующими свойствами. При этом он резко отличался от отдельно взятых гидрирующего алюмомолибденового и расщепляющего алюмосиликатного компонентов, а также и их смеси, даже после ее дополнительного прокаливания (образец 3, табл. 1). Такое различие в активностях катализатора и входящих в него компонентов обуславливается появлением качественно новых свойств у приготовленного специальным образом катализатора.

Представляло интерес определить зависимость свойств катализатора свойств компонентов. Исследовалось влияние различной активности

H_2(процесс)

O_2^+(регенерация)

Схема 1 Схема 2

омосиликата на расщепляющие свойства алюмосиликат-молибденового катализатора, содержащего около 2 вес.% молибденового ангидрида.

Как можно видеть из данных табл. 3, расщепляющая способность алюмосиликат-молибденового катализатора возрастает с повышением индекс активности алюмосиликатного компонента, определяемого в стандартных условиях [13]. Следовательно, нетрудно заметить специфику действия отдельных компонентов в свойствах комплексного катализатора.

Механизм образования сложного в исходном состоянии окисного катализатора с позиций координационной химии нам представляется следующим:

При термохимическом взаимодействии алюмосиликата и молибденового ангидрида, в котором Mo^{6+} находится в четырехкоординационном состоянии, в алюмосиликатном скелете возможно изоморфное замещение тетраэдра SiO_4 на тетраэдр MoO_4 [15]. Химическая структура образующегося алюмосиликат-молибденового катализатора и изменение ее в процессе деструктивной гидрогенизации и окислительной регенерации может быть представлена схемами, изображенными на рисунке.

В схеме 1 показана электронная ненасыщенность катиона Mo. Это может способствовать его большому сродству к углеводородной, преимущественно ароматической молекуле. Такое возбужденное состояние комплекса локализуется под действием водорода, когда Mo^{6+} переходит в Mo^{4+} и Mo^{3+}, что может привести к изменению в структуре активного комплекса, представленной схемой 2. Такой комплекс, обладая кислыми свойствами, проявляет одновременно расщепляющую и гидрирующую способность. В условиях окислительной регенерации комплекс вновь переходит из состояния, представленного схемой 2, в состояние, изображаемое схемой 1. Это связано с обратимым окислением Mo^{3+} в Mo^{6+}.

Поведение в процессе серы (из сырья), аналогичное кислороду, авторы в данной статье не рассматривают.

Характер и прочность связей между входящими в катализатор компонентами могут быть в известной степени определены на основании оценки термической и химической устойчивости прокаленных при 650° С катализаторов. Последний способ использован для оценки алюмосиликатных катализаторов крекинга с различным уровнем стабильной активности [14]. Результаты определения термической и химической устойчивости приведены в табл. 4.

Из данных табл. 4 следует, что с увеличением молярного соотношения $Al_2O_3 : MoO_3$ в катализаторе термическая и химическая устойчивость по-

Таблица

Состав катализаторов по окислам	Содержание в % на абс. сухое вещество		$\frac{Al_2O_3}{MoO_3}$, моли	Терм. устойчивость или потери от первоначального содержания, % при температурах			Хим. устойчивос — степень извлече я кислотой в % от ходного содержа я	
	Al_2O_3	MoO_3		700°	750°	800°	Al_2O_3	MoC
$Al_2O_3 — SiO_2$	28,1	—	—	—	—	—	11,7	—
$Al_2O_3 — MoO_3$	88,0	12,0	10,4	—	—	—	—	6,
$Al_2O_3 — SiO_2 — MoO_3$	26,5	6,0	6,2	5,2	15,2	50,0	12,3	28,
$Al_2O_3 — SiO_2 — MoO_3$	24,6	12,0	2,9	13,0	18,0	60,0	11,2	42,
$Al_2O_3 — SiO_2 — MoO_3$	15,0	7,5	2,8	14,7	25,3	52,0	—	80,

следнего повышается. Это возможно объяснить тем, что связь молибдена с алюмосиликатом в алюмосиликат-молибденовом комплексном катализаторе осуществляется, в основном, через кислород с алюминием, что соответствует представленным выше схемам.

Рентгеноструктурным анализом Al—Si—Mo катализатора показан его рентгено-аморфный характер в отличие от кристаллического строения исходного молибденового ангидрида.

Выводы

1. Алюмосиликат-молибденовый катализатор окисного типа для процесса деструктивной гидрогенизации высокоароматизированного нефтяного сырья представляет собой не механическую смесь из входящих в него компонентов, а комплексное соединение типа гетерополикислоты с качественно новыми свойствами.

2. В условиях давления водорода предполагается переход молибдена из высших в низшие степени окисления, и катализатор, обладая электронной ненасыщенностью, приобретает кислые свойства, что проявляется одновременно в его расщепляющем и гидрирующем действии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е. И. Прокопец, Тр. ВНИГИ, Гостоптехиздат, вып. II, 328, 1950.
2. R. S. Hansford, Petr. Process, 1, 147, 1946.
3. R. S. Hansford, Industr. and Engng Chem., 39, 849, 1947.
4. C. Thomas, Industr. and Engng Chem., 41, 2564, 1949.
5. Л. И. Пигузова, Материалы Совещания по алюмосиликатным катализаторам при ЦИАТИМ в январе 1948 г. Гостоптехиздат, 1952, стр. 195.
6. Г. Н. Маслянский, Ф. С. Шендерович, Ж. физ.химии, 14, 1301, 1[illegible]0.
7. M. Pier, Z. Elektrochem., 53, 291, 1949.
8. А. В. Агафонов, Алюмосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, 1[illegible].
9. A. S. Russel, J. J. Stokes, Industr. and Engng Chem., 38, 1071, 194[illegible]
10. Е. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 92, 617, 1953.
11. Е. Н. Никитин, Докл. АН СССР, 94, 919, 1954.
12. Я. А. Угай, Ю. А. Васлык, Ж. общ. химии, 25, 1645, 1955.
13. Сб. ГрозНИИ «Методы лабораторного контроля производства катализаторов». Изд. в Грозном, 1951.
14. Л. И. Пигузова, ХТТ, № 6, 43, 1956.
15. Naturwiss. 34/34, № 29, 36, 1941.

ALUMINUM SILICATE MOLYBDENUM OXIDE CATALYST FOR THE PROCESS OF DESTRUCTIVE HYDROGENATION OF HEAVY RAW PETROLEUM

E. S. Semenova and *L. I. Piguzova* (*Moscow*)

Summary

As has been found, the aluminum silicate molybdenum catalyst in the process of destructive hydrogenation of a highly aromatized sulphuric raw petroleum differs as regards its activity and porous structure characteristics both from the splitting aluminum silicate component and from the hydrogenating aluminum molybdenum component, or their mixture. Thus, this catalyst supposedly represents not a mechanical mixture but a compound of the aluminum silicate molybdenum heteropolyacid type with qualitatively new properties.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ССЛЕДОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ШАРИКОВЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Ю. С. Никитин

Для исследования были взяты пять шариковых катализаторов, про-аленных при 750°. Из них были получены серии измененных образцов результате обработки паром при 750° в течение разного времени, а для ух катализаторов, кроме того, в результате прокаливания их при более юсокой температуре. Прокаливание и обработка паром проводились в эртикальной печи в кварцевом проточном реакторе. Прокаливание ве-ось в токе воздуха, подаваемого со скоростью 100 объемов воздуха на бъем катализатора в час, а обработка паром — при такой же скорости одачи пара.

На каждом из образцов всех серий катализаторов были сняты изотер-ы адсорбции и десорбции паров метанола при 20°, из которых оценены начения удельной поверхности S, объема пор V и эффективного диаметра

Каталитическая активность оценивалась по крекингу керосино-газой-звой фракции артемомалгобекской нефти в проточных условиях при бъемной скорости подачи сырья, равной 0,7 *мл/мл* катализатора/*час*. емпература в слое катализатора 450°, время проведения опыта 30 мин.

Рассмотрим сначала результаты адсорбционных измерений *. Как идно из рис. 1 и данных таблицы, имеется резкое различие в изменении груктуры шариковых катализаторов при их термической и паровой бработке. При прокаливании катализатора при высоких температурах окращение величины удельной поверхности происходит приблизитель-о пропорционально сокращению объема пор. Размеры пор существен-о не изменяются. В случае же паровой обработки объем пор уменьшается еньше, чем величина удельной поверхности, при этом происходит резкое величение размеров пор. В соответствии с этим прямые зависимости от S на рис. 1 идут при термической обработке круче, чем в случае обра-отки паром. Математически зависимость V от S может быть выражена для термообработки

$$V = k_{т} S; \quad (1)$$

для паровой обработки:

$$V = k_{п} S + V_0. \quad (2)$$

При одной и той же усадке (рис. 1) удельная поверхность катализа-тора, обработанного паром, значительно меньше, чем образца, прокален-ного при более высоких температурах. При одной и той же величине удель-ной поверхности объем пор прокаленного катализатора меньше, а его на-

* Подробное изложение результатов изучения структуры катализаторов при помощи адсорбционно-структурного и электрономикроскопического методов см. в Ж. физ. химии, **30**, 2149, 1956. Там же обсуждается возможный механизм изменения пористой структуры алюмосиликатного катализатора при действии на него высоких температур и водяного пара.

Результаты оценки структурных характеристик и активности шариковых алюмосиликат[ных] катализаторов

Образцы катализаторов	V, см³/г	S, м²/г	d, Å	Насыпной вес	Индекс активности (бензин, %)	Газ%	Кокс, %	Бензин/газ	Глубина превращения, %	S_V, м²/см³	…на превраще-
Катализатор 1, исходный	0,62	280	76	0,60	35,5	14,1	2,2	2,52	51,8	170	[illegible]
Обработан паром 1 час	0,62	255	86	0,62	32,5	12,7	1,6	2,56	46,8	160	[illegible]
» » 6 час.	0,55	160	116	0,65	27,3	12,5	—	2,18	39,8	105	[illegible]
Катализатор 2, исходный	0,61	270	75	0,61	34,9	13,0	2,0	2,68	49,9	165	[illegible]
прокален при 850° 6 час.	0,61	270	88	0,62	29,3	13,7	—	2,14	45,1	165	[illegible]
» » 900° 6 час.	0,53	240	76	0,67	29,2	15,1	2,65	1,93	46,2	160	[illegible]
» » 950° 6 час.	0,53	230	76	0,69	28,0	14,5	2,4	1,93	44,9	160	[illegible]
обработан паром 1 час.	0,57	225	82	0,66	32,3	13,3	1,4	2,43	47,0	150	[illegible]
» » 6 час.	0,53	170	108	0,67	25,8	7,8	—	3,31	33,6	115	[illegible]
» » 24 часа	0,51	130	136	0,67	23,1	4,1	1,0	5,64	28,2	90	[illegible]
Катализатор 3, исходный	0,60	360	54	0,65	37,4	18,8	3,5	1,99	59,7	235	[illegible]
обработан паром 1 час	0,53	240	82	0,67	31,7	13,2	1,5	2,40	46,4	160	[illegible]
» » 6 час	0,46	160	108	0,71	24,8	9,2	—	2,70	34,0	115	[illegible]
Катализатор 4, исходный	0,52	385	42	0,72	39,3	19,4	4,0	2,02	62,7	280	[illegible]
обработан паром 6 час.	0,37	190	76	0,79	27,9	10,4	—	2,68	38,3	150	[illegible]
Катализатор 5, исходный	0,50	380	40	0,73	36,6	23,2	3,7	1,58	63,5	280	[illegible]
прокален при 850° 6 час.	0,37	210	60	0,83	35,4	14,0	4,0	2,52	53,4	175	[illegible]
» » 900° 6 час.	0,28	210	42	0,90	35,4	18,6	4,5	1,90	58,5	190	[illegible]
обработан паром 1 час.	0,42	250	66	0,74	34,6	17,6	—	1,97	54,2	185	[illegible]
» » 12 час.	0,32	145	120	0,88	24,1	13,3	1,6	1,81	39,0	130	[illegible]
» » 24 час.	0,28	90	144	0,90	15,0	5,1	1,29	2,94	22,4	80	[illegible]

сыпной вес больше, чем у катализатора, обработанного паром. Такое ра[з]личие в изменении структуры катализаторов сказывается и в изменени[и] их каталитической активности. Действительно, данные таблицы указ[ы]вают на определенное различие в изменении активности катализатор[ов]

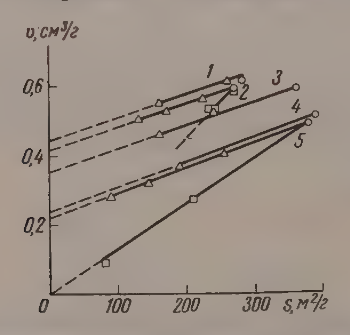


Рис. 1. Изменение удельной поверхности и объема пор шариковых алюмосиликатных катализаторов *1—5*, в зависимости от термической (квадраты) и паровой обработок (треугольники). Исходные катализаторы — кружки

при их термической и паровой обработках. Обращает на себя вниман[ие] более глубокое падение крекирующей способности алюмосиликатных ка[та]лизаторов в результате длительной обработки паром по сравнению со сн[и]жением их активности после прокаливания при температурах 850, 90[0°], а у катализатора 2 даже при 950°. Наблюдается различие и в изменени[и] избирательности действия катализаторов после их термической или пар[о]вой обработки. Действие пара приводит к значительному увеличени[ю] отношения бензин/газ, прокаливание при более высоких температура[х], напротив, мало изменяет его. Выход кокса после обработки паром умен[ь]-

ается для всех катализаторов, в то время как термическая обработка иводит даже к некоторому его увеличению.

Как видно из таблицы, для большинства исследованных шариковых тализаторов как подвергшихся прокаливанию, так и обработанных ром, удельные глубины превращения мало отличались друг от друга. остоянство глубины превращения указывает на то, что имеется прямая опорциональность между активостью катализаторов A и величиой их удельной поверхности, отесенной к единице объема S_V:

$$A = maS_V = ma\Delta S, \tag{3}$$

е a — удельная активность, m — сло $см^3$, заполняющих реакционе пространство, Δ — насыпной с. Так как объем пор шариково катализатора

$$V = \frac{1}{k\Delta} - \frac{1}{\delta}, \tag{4}$$

е δ — истинная плотность веществ катализатора, а k — фактор упаовки, одинаковый для большинст шариковых алюмосиликагелей, , решая совместно уравнения) — (4), получаем

для термической обработки:

$$A_т = \frac{ma}{k_т k} - \frac{ma}{k_т \delta}\Delta, \tag{5}$$

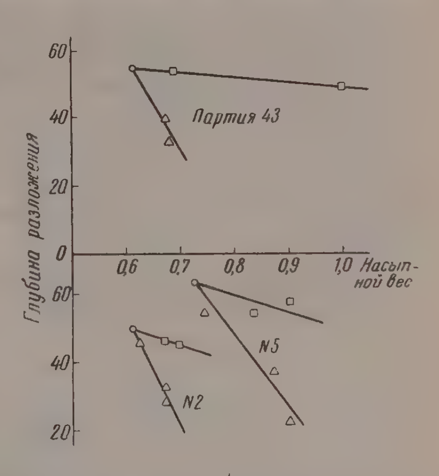


Рис. 2. Изменение активности (глубины разложения) и насыпного веса шариковых алюмосиликатных катализаторов в зависимости от термической (квадраты) и паровой (треугольники) обработок. Исходные катализаторы — кружки

для паровой обработки:

$$A_п = \frac{ma}{k_п k} - \frac{ma\left(v_0 + \frac{1}{\delta}\right)}{k_п}\Delta. \tag{6}$$

равнения (5) и (6) представляют в координатах активность — насыпой вес прямые линии, при этом из сравнения коэффициентов при насыпом весе видно, что при одинаковом изменении насыпного веса при паровой бработке происходит значительно большее снижение активности, чем ри термической. Действительно,

$$\frac{ma}{k_т \delta} < \frac{ma\left(V_0 + \frac{1}{\delta}\right)}{k_п}, \text{ так как } k_т > k_п \text{ и}$$

$$\frac{1}{\delta} < V_0 + \frac{1}{\delta}.$$

На рис. 2 в координатах: глубина превращения — насыпной вес редставлены экспериментальные данные по термическому и паровому гравлению шариковых катализаторов.

При одинаковой усадке активность образца, подвергшегося прокалианию при высоких температурах, значительно выше активности образа, обработанного при 750° паром. При паровой обработке падение удельой поверхности происходит в значительно большей степени, чем усадка атализатора. В этом случае увеличение насыпного веса уже в значительо меньшей степени компенсирует падение удельной поверхности. По-

этому активность катализаторов при их одинаковой усадке после паровой обработки падает больше, чем после термической.

Автор благодарит проф. А. В. Киселева за ценные советы, сделанные при проведении настоящей работы.

Выводы

1. Падение активности изученных шариковых алюмосиликатных катализаторов при термической и паровой обработках происходит, главным образом, в результате сокращения величины их поверхности, рассчитанной на объем реактора.

2. Снижение активности протекает по-разному для образцов, обработанных паром и подвергавшихся прокаливанию при более высоких температурах. Это различие связано с различиями в изменении структуры этих катализаторов, происходящем в результате термической и паровой обработок.

Всесоюзный научно-исследовательский институт
нефтяной промышленности

INVESTIGATION OF POROUS STRUCTURE AND CATALYTIC ACTIVITY OF BALL-SHAPED ALUMINUM SILICATE CATALYSTS

Yu. S. Nikitin (Moscow)

Summary

During heat and steam treatment of the ball-shaped aluminum silicate catalysts studied the observed slowing down of their activity is largely due to a reduction of the surface area calculated with reference to the volume of the reactor.

This reduction in activity proceeds differently depending upon whether the samples are treated with steam or ignited at higher temperature. This is because the structure of the catalyst is not affected in the same way when heat and steam are used.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

. XXXIII 1959 № 11

ОБРАЗОВАНИЕ И ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

М. А. Калико

Нельзя согласиться с мнением Хенсфорда, данным им в его статье .], что ...«Новейшее объяснение механизма крекинга главным образом :новывается на обнаруженных кислотных свойствах катализаторов...»

Исторически дело обстояло как раз наоборот: еще до появления кар›ниум-ионного механизма катализа проводилась аналогия между дей-ствием гидроалюмосиликатов и действием сильных кислот. Так возникла ислотная теория действия алюмосиликатного катализатора и именно из гого представления о кислых свойствах его поверхности [2, 3]. К изу-ению каталитического начала алюмосиликатных катализаторов боль-инство исследователей подходили таким путем, что в начале предпо-агалась определенная структура активного кислотного центра, который еобходим для объяснения механизма каталитического крекинга, а затем :ке рассматривались остальные свойства катализатора, которые могли ы удовлетворить требованиям образования и устойчивости этого центра. связи с этим гипотеза кислотной поверхности алюмосиликатных ката-изаторов претерпела довольно быструю эволюцию — от предположений ротонной алюмосиликатной кислоты до оригинальных представлений ндуцированных кислот Облада, Милликена и Милса [4].

В противоположность указанной методике исследования алюмо-иликатных катализаторов, в начале нами были изучены причины, т которых зависела каталитическая активность. Были детально изу-ены динамика активации и дезактивации поверхности, изменения ве-ичины удельной поверхности в процессах термической и термопаровой бработки. Изучены влияние этих условий на величину адсорбции осно-аний и дегидратация составляющих катализатор окислов и самого ката-изатора. Произведен анализ основных данных по методам приготовления атализаторов крекинга различной стабильности к термическому и термо-аровому воздействию.

На основании указанных результатов была выбрана модель активного ентра, строение которого наиболее соответствовало, на наш взгляд, оследним достижениям корпускулярной теории строения гелей, и которая опускала определенное участие воды в каталитическом акте.

В целом ряде соответствующих измерений каталитической активности удельной поверхности алюмосиликатных катализаторов, предваритель-ю прокаленных при все возрастающих температурах, было отмечено, то каталитическая активность проходит через более или менее ярко выра-кенный максимум активности при монотонном сокращении поверхности. ак как при повышении температуры происходит непрерывная дегидра-ация составляющих гидроокислов алюминия и кремния, было интересно опоставить изменение содержания в катализаторе структурной воды с одом изменения каталитической активности его в зависимости от темпе-атуры прокаливания. Расчет произведен на единицу поверхности. На редставленном графике (рис. 1) видно, что к моменту завершения про-цесса дегидратации заканчивается и активация единицы поверхности.

Для этого катализатора все гидроксильные группы от частиц окиси алюминия и окиси кремния прореагировали с образованием воды до температуры 800°. При этом возникло максимальное количество активных центро

В этих условиях дегидратации, в близкой температурой области отдельно взятые гидрогели окисей алюминия и кремния на единицу поверхности в сумме содержат еще значительное количество структурно воды (см. таблицу, [5]).

Содержание структурной воды на единицу поверхности алюмогеля, силикагеля и алюмосиликатного катализатора при температуре 800°

Образец	Содержание Al_2O_3, %	Уд. поверхность, содержан. воды		
		S, $м^2/г$	W, %	$\frac{W}{S}\cdot 10^3$
Силикагель+алюмогель	18	220	0,43	1,95
Алюмосиликатный катализатор АС	18	200	0,06	0,30

При одинаковом характере тонкой пористой структуры и размера удельной поверхности, принимая во внимание доказанное корпускулярное строение алюмосиликатных катализаторов и отдельных гелей, можно утверждать, что взаимодействие гидроксильных групп с образование воды у алюмосиликагеля происходит с больших расстояний, чем в отдельно взятых гелях окиси алюминия и окиси кремния.

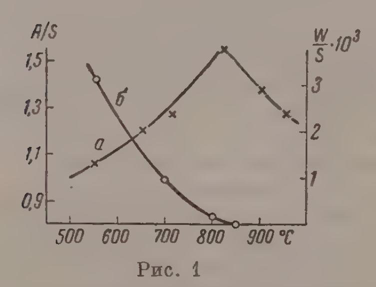


Рис. 1

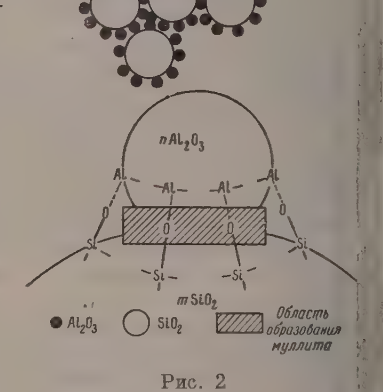


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость величины удельной активности (a/s) при разложении кумола пр 400° (кривая a) содержание структурной воды на единицу поверхности (w/s) (кривая $б$) алюмосиликатного катализатора типа — АС, от температуры прокаливан
Рис. 2. Модель активного центра структуры алюмосиликатного катализатора: пунктирной линией обозначено положение ненасыщенной связи (единичный активн центр)

С точки зрения кинетики превращения смеси из частиц гелей в терм динамически устойчивое химическое соединение, разница в скорости вз имодействия гидроксилов от атомов, составляющих частицы, и скорост процесса перекристаллизации, приводит к образованию промежуточны соединений с временными химически ненасыщенными связями между ат мами. С точки зрения химии окислов наибольшую скорость дегидратаци можно ожидать от пары гидроокисей в смежных частицах, наделенны свойствами кислоты и основания, в связи с их стремлением к нейтрали зации.

Сопротивление к перекристаллизации атомов в частицах определяетс прочностью из внутренних связей и энергией взаимодействия нов

азованных связей, как и всякая перестройка. В твердых телах эти цессы идут медленно, что определяет время жизни ненасыщенных участов. Поэтому весьма мелкие частицы и единичные молекулы гидроокине могут образовать достаточно устойчивых ненасыщенных участков ерхности, особенно, для высокотемпературного каталитического проа в силу большей подвижности мелких частиц. Эти положения, коно, не новы, но приобретают важность в синтезе стабильных катализоров крекинга.

Ниже приводится рис. 2, в верхней части которого изображено предагаемое распределение частиц окиси алюминия, агрегированных с тицами окиси кремния. В нижней части изображена частица окиси алюия, агрегированная с частицей окиси кремния,— модель активного стка структуры алюмосиликатного катализатора.

Химическая ненасыщенность отдельных участков катализатора еще определяет способность катализаторов к крекингу углеводородов, как найдено, что для протекания каталитической реакции требуется оторое минимальное количество воды.

Очевидно, можно представить, что при температурах крекинга вода, рбированная поверхностью катализатора, при взаимодействии с неыщенными участками поверхности легко активируется, генерируя тоны. Одна из схем протонизации поверхности показана ниже:

$$\begin{matrix} \rangle Al \cdots \\ \rangle Si \diagup \end{matrix} O + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} \rangle Al \cdots \\ \rangle Si \diagup \end{matrix} O \cdots HO \cdots H^+ \qquad (1)$$

В процессе генезиса алюмосиликатного катализатора из гидроалюмоикагеля при прокаливании в атмосферных условиях стадии адсорб- воды, конечно, нет. В этом случае предполагается непосредственное азование протонизированного участка поверхности путем перестройки роксилов в хемосорбированную воду по схеме:

$$\begin{matrix} \rangle Al & O-H \\ \rangle Si & O \quad H \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \rangle Al \cdots \\ \rangle Si \diagup \end{matrix} O \cdots HO \cdots H^+$$

Не менее интересно представить участие воды в каталитическом акте, прибегая к ионной схеме, так как никто еще окончательно не доказал ичия протона на поверхности алюмосиликатного катализатора.

Из следующих схем видно, что структура активного центра с химиче- ненасыщенной связью между SiO и Al позволяет допустить образова- молекулярного комплекса, состоящего из адсорбированных молекул ды и молекулы углеводорода.

$$\begin{matrix} | \\ -Al\cdots \\ \vdots \\ O\cdots \\ | \\ -Si- \\ | \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} | \\ -Al\cdots O-H \\ \vdots \qquad \vdots \\ O\cdots H \\ | \\ -Si- \\ | \end{matrix}$$

$$\begin{matrix} | \qquad\quad H \\ -Al\cdots O \\ \vdots \qquad\quad CH(CH_3)_2 \\ \vdots \qquad\quad \vdots \\ \vdots \qquad\quad C_6H_5 \\ O\cdots H \\ | \\ -Si- \\ | \end{matrix} \qquad \begin{matrix} \nearrow CH_2{=}CH{-}CH_3 \\ \longleftarrow C_6H_5CH(CH_3)_2 \\ \searrow C_6H_6 \end{matrix}$$

Распад этого комплекса в связи с разрывом и образованием нов х энергетически более выгодных связей приводит к десорбции продук в реакции и восстановлению прежних свойств активного центра.

В гомогенном катализе, в отдельных случаях, подобный механи м может быть более выгодным нежели ионный, как было показ о Я. К. Сыркиным [6].

Выводы

В статье разбираются вопросы образования и природы активных це тров алюмосиликатных катализаторов крекинга. Были изучены динами активации поверхности, изменения величины удельной поверхности в процессе термической обработки катализаторов. Получены данные о содержании структурной воды при дегидратации катализатора и составляющих его гидроокислов. На основании этого и некоторых обобщений выбрана модель активного центра, строение которого наиболее соответствует последним достижениям корпускулярной теории строения гелей и которая допускает определенное участие воды в каталитическом акте.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. C. Hansford, «Катализ, катализаторы органических реакций», Сб. раб. ИИЛ, 1955, стр. 19.
2. Б. А. Казанский, М. И. Розенгардт, Ж. общ. химии, 13, 304, 19.
3. А. Н. Баллод, К. В. Топчиева, Успехи химии, 20,161, 1951.
4. A. Oblad, T. Milliken, G. Mills. Катализ в органической хими. ИИЛ, 1953, стр. 185.
5. М. А. Калико, «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции», Сб. трудов конференции по адсорбции, посвященной 200-летию МУ им. М. В. Ломоносова, 1755—1955. Изд-во МГУ, 1957, стр. 155.
6. Я. К. Сыркин, В Сб. «Проблемы кинетики и катализа», 10.

FORMATION AND NATURE OF ACTIVE CENTRES OF ALUMINUM SILICATE CATALYSTS

M. A. Kaliko (Moscow)

Summary

The present paper discusses the problems of formation and nature of active cent s in aluminum silicate catalysts used in the cracking process. Investigated were the dy mics of surface activation and the variation of the specific surface value in the proc of heat treatment of catalysts. Data on the crystal-water contents during the de dration of a catalyst and of its component hydroxides have been obtained. This and so e generalizations have been used as a basis for selecting an active centre model which c responds best to the recent advances of the corpuscular theory of gels and which adn s a definite participation of water in the catalytic act.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА УДЕЛЬНУЮ АКТИВНОСТЬ АММИАЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА

О. А. Стрельцов, М. Т. Русов и В. К. Скарченко

Химический состав и строение твердых катализаторов определяют каталитическую активность. Общеизвестно, однако, и то, что условия рмирования катализаторов также весьма существенно могут сказыться на активности получаемого контакта. Так, активность железных омотированных катализаторов синтеза аммиака зависит от концентраи паров воды и температурного режима при восстановлении катализаоов из окисной формы.

Настоящая работа имела своей целью выяснить влияние условий воснповления аммиачного катализатора данного химического состава на ичину поверхности и ее каталитическую активность.

В качестве объекта исследования был выбран железный дважды протированный (4% Al_2O_3, 2% K_2O) технический катализатор марки «А». менялось зерпение катализатора и температурный режим процесса восновления (табл. 1).

Таблица 1

Образец	Зернение, *мм*	Температура восстановлении, °C	Поверхность катализатора, *м²/г*
I	0,25—0,5	250—500	23
II	1—2	250—500	20
III	5—6	250—500	16
IV	0,25—0,5	500	17
V	5—6	500	21
VI	0,25—0,5	400 (500)	21

разцы I—III восстанавливались при ступенчатом повышении темпеуры от 250 до 500° через каждые 25°. При каждой температуре восновление продолжалось 5 час. Образцы IV и V восстановлены в изомических условиях при 500°, образец VI — при 400° в течение 140 . и довосстановлен при 500°. Восстановление велось при атмосферном влении и объемной скорости 15000 *л/час·л* катализатора.

Активность катализатора измерялась по скорости реакции синтеза миака циркуляционным методом при давлении 730 *мм* рт. ст., объемной рости 6300 *л/час·л* катализатора при температурах от 200 до 500°. нстанты скорости вычислялись по уравнению М. И. Темкина и В. М. жева [1]. По окончании кинетических измерений катализатор тренивался в высоком вакууме, и в том же сосуде, без пассивации катализаа, измерялась адсорбционная емкость образца по метиловому спирту помощи метода независимого взвешивания [2]. Поверхность образрассчитывалась по методу БЭТ из изотерм сорбции метилового спирта 20° в интервале отношений p/p_0 от 0,05 до 0,2.

Как видно из данных, приведенных в табл. 1, изменение условий становления мало влияет на величину общей поверхности катализаов.

В табл. 2 приведены значения удельных активностей (константа ск рости, отнесенная к 1 $м^2$ площади поверхности — k_2/S) для температ 225—300°, когда роль процессов внутреннего переноса вещества при ре ции синтеза аммиака мала.

Таблица 2

Образец	Температура, °C			
	225	250	275	300
I	$5{,}60 \cdot 10^{-7}$	$4{,}75 \cdot 10^{-6}$	$2{,}98 \cdot 10^{-5}$	$1{,}45 \cdot 10^{-4}$
II	$1{,}61 \cdot 10^{-7}$	$1{,}63 \cdot 10^{-6}$	$1{,}15 \cdot 10^{-5}$	$6{,}96 \cdot 10^{-5}$
III	$8{,}65 \cdot 10^{-8}$	$8{,}39 \cdot 10^{-7}$	$7{,}32 \cdot 10^{-6}$	$5{,}15 \cdot 10^{-5}$
IV	$2{,}09 \cdot 10^{-7}$	$1{,}88 \cdot 10^{-6}$	$1{,}72 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-4}$
V	$2{,}34 \cdot 10^{-8}$	$4{,}03 \cdot 10^{-7}$	$4{,}08 \cdot 10^{-6}$	$2{,}81 \cdot 10^{-5}$
VI	$6{,}06 \cdot 10^{-7}$	$4{,}90 \cdot 10^{-6}$	$2{,}84 \cdot 10^{-5}$	$1{,}43 \cdot 10^{-4}$

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что с увеличением зерне катализатора от 0,4 до 5,5 *мм* удельная активность его при температ 225° снижается в 7—9 раз. Повышение температуры восстановления талибатора данного зернения также приводит к снижению его удельн активности при 225° в 3—4 раза.

Уменьшение различий в удельных активностях при повышении тем ратуры для образцов, восстановленных в разных условиях, связано, видимому, с нарастанием роли процессов внутреннего переноса при ре ции синтеза аммиака.

Нами было показано, что восстановление аммиачных катализато тормозится процессами переноса паров воды в порах кусков катализат [3, 4]. В результате этого концентрация паров воды в порах кусков ка лизатора значительно превышает концентрацию, определяемую в от дящей газовой смеси. Увеличение содержания паров воды в порах кус катализатора должно отрицательно сказываться на активности конта [5]. С увеличением зернения катализатора растет концентрация па воды в порах кусков катализатора и удлиняется путь молекул воды центра куска к периферии, что, естественно, должно приводить к па нию активности катализатора. При восстановлении катализаторов д ного зернения при низких температурах концентрация паров воды ма и отрицательное влияние их на формирующуюся активную поверхно сказывается в меньшей степени, чем при проведении процесса восстан ления при высоких температурах.

Различие удельных активностей катализатора данного химическ состава в зависимости от условий восстановления можно объяснить ли с позиций существования неоднородности каталитически активной верхности.

Возможно, что изменение условий формирования приводит к р ному распределению промоторов в поверхностных слоях катализатор что и является причиной различия их удельных активностей.

Выводы

1. Изучено влияние условий восстановления на формирование акт ной поверхности железного дважды промотированного окислами алю ния и калия катализатора синтеза аммиака.

2. Показано, что изменение условий восстановления мало сказыва ся на величине площади поверхности катализатора, но значительно вл ет на удельную каталитическую активность этой поверхности.

Академия наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

ЛИТЕРАТУРА

М. И. Темкин и В. М. Пыжев, Ж. физ. химии, 13, 851, 1939.
Б. П. Беринг и В. В. Серпинский, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, М.— Л., 7, 383, 1949.
О. А. Стрельцов и М. Т. Русов, Укр. хим. ж., 20, 438, 1954.
В. К. Скарченко, М. Т. Русов, О. А. Стрельцов, Н. П. Радченко и Ю. А. Снигуровская, Укр. хим. ж., 24, 443, 1958.
С. З. Рогинский, Ж. прикл. химии, 17, 3, 97, 1944.

THE EFFECT OF THE CONDITIONS OF FORMATION OF AMMONIA CATALYST ON ITS SPECIFIC ACTIVITY

O. A. Streltsov, M. T. Rusov and ***V. K. Skarchenko*** *(Kiev)*

Summary

Investigated was the effect which the conditions of reduction have on the formation he active surface of an iron catalyst twice promoted with aluminum and potassium des in the synthesis of ammonia.

It is shown that a change in the conditions of reduction has little effect on the surface a of the catalyst, whereas the specific catalytic activity of this surface is considery affected.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Т. XXXIII 1959 № 1

ТЕРМОДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

О. М. Полторак

Гетерогенные катализаторы неравновесны и это ограничивает возможности их термодинамического описания. Все же таких возможностей больше, чем это кажется на первый взгляд.

Неравновесность катализаторов можно рассматривать двояко: либо определять свойства решетки в целом и говорить о неравновесной форме огранения кристаллов, их размере и «блочной» структуре, либо говорить об избыточном числе структурных микро-дефектов решетки, часть из которых играет роль активных центров. Оба способа описания являются вполне естественными. Они использовались [1, 2] в теории катализа, однако не привели к существенным успехам в теории активных центров. И этому есть свои основания.

Несмотря на то, что активные центры катализаторов всегда можно себе представить как некоторые микро-дефекты решетки, само по себе отождествление активных центров с дефектами решетки еще не решает двух основных вопросов. Во-первых, заранее не ясно, какой из всего многообразия дефектов является каталитически наиболее активным. Во-вторых, теория дефектов до сих пор рассматривала только вопрос о тепловой диссоциации идеальной решетки, когда равновесное число дефектов пренебрежимо мало для катализа, а количественное несоответствие этих величин, доходящее до 10^{10} раз (см. ниже), уже приобретает характер качественной неполноценности теории.

С другой стороны, чисто термодинамические признаки неравновесности кристаллов (например, в «теории пересыщения» [2]), рассматривались вне всякой количественной связи со строением, свойствами и числом активных центров. Между тем, очевидно, что «пересыщенность» важна не сама по себе, а лишь постольку, поскольку в таких системах кристаллы содержат больше дефектов.

Две из трех указанных трудностей исчезают, если найти вид функции, связывающей макроскопические признаки неравновесности кристаллов с условно равновесным (см. ниже) числом дефектов на их поверхности. Этому посвящены работы автора [3—5], в основе которых лежит анализ условий равновесия

$$\text{Неравновесная решетка} \rightleftarrows \text{активные центры} \qquad (1)$$

Чтобы применение к этому случаю общих методов теории дефектов имело смысл для катализа, необходимо в более точном соответствии с каталитическим опытом (чем это делается в теории дефектов) определить, что в левой и правой части символического уравнения (1) обозначено как «неравновесная решетка» и «активные центры», а также обратиться к понятию равновесия в самой по себе неравновесной системе.

Третья трудность — вопрос о природе активного центра,— принципиально не может быть обойдена в рамках чисто термодинамической теории. Поэтому термодинамика активных центров не является изолированным методом рассмотрения, а должна быть тесно связанной с уже существующими теориями активных центров. Для последних использование термодинамического подхода дает известные преимущества.

Дело в том, что доля активных центров на поверхности кристалличе-
іх катализаторов как правило весьма невелика, и ее трудно найти
годами, не связанными с катализом. Анализируя равновесие (1) мы
лучаем возможность оперировать не с косвенными, чаще всего неодно-
ачными данными о свойствах центров, а со связанными с ними и изме-
эмыми на опыте величинами, относящимися к свойствам решетки в
юом. Это имеет то преимущество, что из области гипотез, трудно про-
ряемых на опыте, можно перейти к теории, опирающейся на прямые
сспериментальные данные.

О природе равновесия (1)

При сопоставлении результатов теории дефектов кристаллов с опыт-
м материалом не только в катализе, но и для других «структурно-чувст-
тельных» свойств, постоянно приходится сталкиваться со следующим
отиворечием общего порядка. Даже при самом благоприятном сочета-
и предполагаемых в теории обстоятельств, ожидаемое при равновесии
сло дефектов в кристаллах часто оказывается на много порядков меньше
ределяемого на опыте. Это привело к представлению о «биографичес-
х» дефектах, число которых является теоретически неопределенным.
При такой постановке вопроса в катализе апелляция к «дефектам» ре-
тки является излишней, так как представление об активных центрах
зникло практически одновременно и независимо от теории дефектов.
Все это заставляет перейти к теории образования дефектов в неидеаль-
х кристаллах, где даже при равновесии число дефектов может быть
ачительно выше, чем в «идеальных» системах. Однако здесь сразу воз-
кает вопрос о природе такого равновесия и его законах.

Система, неравновесная по отношению к окружающей среде, сама по
бе может находиться во «внутреннем» равновесии, к которому при
ответствующих условиях применимы законы термодинамики. Например,
реохлажденная жидкость может находиться в равновесии с мелкими
исталлами, но ни жидкость, ни мелкие кристаллы при этой температуре
могут находиться в равновесии с крупными кристаллами, и этот про-
сс перехода термодинамически необратим. Вопрос о законах равновесия
решается аналогично.

Подобно тому, как вполне равновесная решетка кристалла при каж-
й температуре характеризуется определенным числом дефектов, решет-
макроскопически неравновесного кристалла также может содержать
олне определенное и уже повышенное по сравнению с предыдущим слу-
м число дефектов кристалла. Чтобы равновесие (1) можно было рас-
атривать термодинамически, необходимо чтобы макроскопические свой-
а «неравновесной решетки» не изменялись в процессе возникновения и
езновения дефектов в системе. Хотя в общем случае эти процессы неот-
лимы от процессов перекристаллизации, так как все они осуществляют-
одним молекулярным механизмом, относительная медленность пере-
исталлизации при малости числа дефектов приводит к тому, что при
слишком высоких температурах это условие практически выполняется.

Математическая сторона вопроса здесь состоит в том, чтобы вместо
солютного минимума свободной энергии F системы при T, $v = \mathrm{const}$,
ловием чего является

$$\delta F = 0 \ (T = \mathrm{const},\ v = \mathrm{const}), \tag{2}$$

йти относительный минимум F, отвечающий изменению только одной
ременной — числа дефектов, при постоянстве всех остальных макроско-
ческих свойств неравновесной решетки L. Условием этого является

$$\partial F = 0 \ (T = \mathrm{const},\ v = \mathrm{const},\ L = \mathrm{const}) \tag{3}$$

Так как в (3) варьируемым параметром является только мольная до‹
дефектов, оно эквивалентно

$$\left(\frac{\partial \Delta F_{\text{деф}}}{\partial n}\right)_{L,\,T,\,v} = \Delta \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{L,\,T,\,v} = (\mu_{\text{деф}} - \mu_{\text{реш}})_L = 0, \qquad)$$

где μ — соответствующие химические потенциалы, n — число молей, а $\Delta F_{\text{деф}}$ — изменение свободной энергии при образовании дефектов. Ур‹‹нение (4) имеет вид обычного условия равновесия и позволяет к процес‹у (1) применять обычные законы термодинамики, в которых, однако, ‹е изменения величин должны быть совместны с условием L = const. В ча‹ности, из (4) следует, что для п‹цесса (1) можно записать конст‹ту равновесия, определяющую ‹тойчивую концентрацию деф‹тов решетки

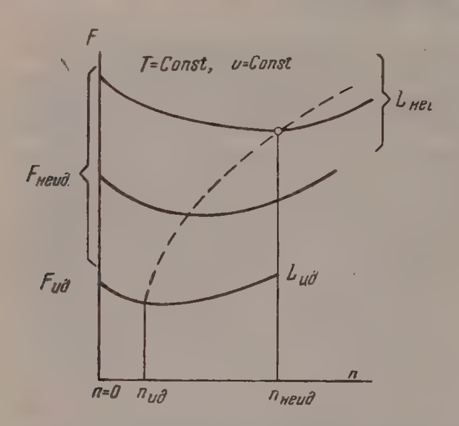


Рис. 1. Изменение свободной энергии при образовании дефектов в кристаллических решетках различной степени неравновесности. F — свободная энергия кристалла; n — мольная доля дефектов; $\overset{\circ}{n}_{\text{ид}}$ и $\overset{\circ}{n}_{\text{неид}}$ — равновесная доля дефектов в идеальном и неидеальном кристалле. L — символ решетки

$$K = \exp\left\{-\frac{\mu_{\text{деф}}^{\blacksquare} - \mu_{\text{реш}}}{RT}\right\}. \qquad)$$

Поскольку величина $\mu_{\text{реш}}$ (д‹я кристалла индекс° можно о‹‹стить) является различной д‹я кристаллов различного строен‹‹, смещение равновесия (1) при ‹‹реходе от идеальных к неидеа‹‹ным кристаллам описывае‹‹‹ уравнением

$$K_{\text{неид}} = K_{\text{ид}} \cdot \exp\left\{\frac{\Delta\mu_r}{RT}\right\}, \qquad)$$

где $\Delta\mu_r = \mu_{\text{неид. реш}} - \mu_{\text{ид. реш}} > 0$ ‹‹ляется термодинамической ме‹‹ степени неравновесности крист‹‹ла. С ростом этой величины ‹‹споненциально растет число ‹‹фектов решетки и поэтому расхождение результатов теории тепло‹‹ диссоциации идеальной решетки с опытными данными по «структур‹‹чувствительным» свойствам обычно далеко выходит за пределы обыч‹‹го несоответствия между данными оценочного расчета и опыта.

Эти соотношения графически проиллюстрированы на рис. 1. Пункт‹‹ная кривая определяется уравнением (6), так как n — однозначная с‹‹пенная функция от K, а F однозначно связано с μ. Наличие миниму‹‹ на кривых $F(n)$ при различных свойствах решетки L (при T, v = co‹‹) определяет возможность термодинамического анализа образования деф‹‹тов решетки в реальных неравновесных кристаллах.

Поскольку величины $K_{\text{ид}}$ можно считать известными из теории деф‹‹тов, остается найти теоретически допустимые значения $\Delta\mu_r$ для нерав‹‹весных кристаллов различного типа, а также сопоставить их с опытн‹‹ данными.

Термодинамические свойства неравновесных кристаллов

В теории Гиббса — Кюри — Вульфа [6-8] исследуются только кристал‹‹, свободная энергия которых при T, v = const достигла абсолютного ми‹‹мума, т. е. рассматриваются равновесные кристаллы. Для них

$$\Delta\mu_r = \mu_r - \mu_\infty = \frac{2}{3} F_\Omega^M \text{ (min)}, \qquad \text{a)}$$

е μ_r — химический потенциал для кристаллов с размером r, μ_∞ — та же личина для бесконечно больших кристаллов, а $F^{\text{м}}_{\Omega}(\min)$ — поверхноная свободная энергия граней одного моля кристаллов с заданной (засящей от r) степенью дисперсности при одновременном условии, что я каждого из кристаллов свободная энергия минимальна.

Закон взаимного развития граней, определяющий равновесную форму ранения, выражается условием Кюри — Вульфа

$$\frac{\sigma_i}{r_i} = \text{const}, \tag{8а}$$

е σ_i — удельная поверхностная свободная энергия i-ой грани, а r_i—расояние по нормали от i-ой грани до центра тяжести кристалла.

Однако эти соотношения не относятся к неравновесным реальным исталлам, многообразие свойств которых в первую очередь связано с ногообразием форм огранения. Автором [9, 10, 4] показано, что термонамическую терию кристаллов с практически произвольными формми огранения можно построить только при одновременном учете ойств ребер и граней кристалла. При этом найдено, что для неравовесных кристаллов

$$\Delta\mu_r = \frac{2}{3} F^{\text{м}}_{\Omega} + \frac{1}{3} F^{\text{м}}_{l}, \tag{7б}$$

е $F^{\text{м}}_{l}$ — соответствующая «реберная» свободная энергия.

Формулы (7а) и (7б) на первый взгляд кажутся очень близкими, так к обычно величина $F^{\text{м}}_{l}$ относительно мала. Однако это только на перый взгляд. Существенное отличие (7б) от (7а) состоит не просто в появнии слагаемого $F^{\text{м}}_{l}$, а в том, что (7а) относится только к кристаллам минимальной поверхностной энергией, а (7б) — к неравновесным реальым кристаллам. Численное различие в $\Delta\mu_r$ для кристаллов обоих типов ожет быть очень значительным, но оно достигается в основном за счет азличия величин $F^{\text{м}}_{\Omega}$, а не $F^{\text{м}}_{l}$. Для теории реальных кристаллов осое значение реберной энергии не сводится к тому, что в формулах ипа (7б) появляются дополнительные члены. Основным здесь является от факт, что реберная энергия играет роль энергетического барьера, азделяющего различные формы огранения. Благодаря этому небольая по величине «реберная» энергия позволяет учесть большое различие энергиях граней для различных форм огранения кристалла. Без чета энергии ребер, минимум поверхностной свободной энергии является динственным и он соответствует равновесной форме огранения кристалла. Подробнее см. [4, 10]).

Точно также, вместо (8а) для кристаллов с различными формами гранения была получена система условий

$$\frac{2\sigma_i}{r_i} + \frac{\varepsilon_i}{3A_i r_i^3} = W_{\Phi} \qquad \Phi = 1, 2, 3 \ldots, \tag{8б}$$

де ε_i — энергия ребер i-ой грани, A_i — постоянная, зависящая от геометических форм кристалла, а Φ — «номер» формы огранения. При этом $\Delta\mu_r = W_{\Phi} V^{\text{м}}$, $V^{\text{м}}$ — мольный объем.

Аналогично предыдущему, основным отличием (8б) от (8а) является е появление нового слагаемого, а возможность описания новых форм гранения. Например, грани с высокими σ_i обычно не входят в комплект раней равновесной формы. Однако они могут образовать самостоятельую форму огранения, не содержащую граней с низкими σ_i. При одинаковой степени дисперсности это приведет к различию в $\Delta\mu_r$, примерно пропорциональному σ_i для граней этих типов. Так как известно, что для одного и того же вещества σ_i могут отличаться в несколько раз, это может привести к огромному различию в активности вещества, взятого

в виде равновесных и неравновесных кристаллов. Приведем оценочны расчет для металлов.

На рис. 2 по данным, приведенным в работе Ориани [11], приведе график зависимости величины $\sigma_0\Omega_м$ от теплоты сублимации λ_∞ для мета. лов с плотнейшей упаковкой решетки. σ_0 — это значение σ, экстраполи рованное к 0° K, а $\Omega_м$ — площадь, занимаемая $6 \cdot 10^{23}$ атомами метал. при плотной упаковке поверхности. Из тангенса угла наклона прям находим, что $\sigma_0\Omega_м = 0.16\ \lambda_\infty$. По этому для равновесной формы огр нения кристаллов с однотипным гранями

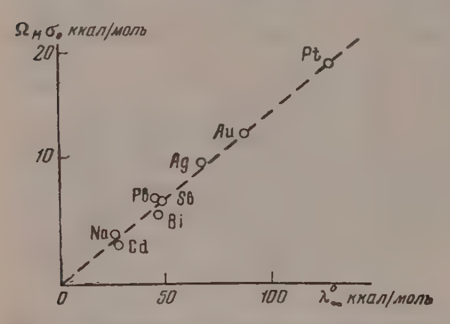


Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии от теплоты сублимации для металлов с плотнейшей упаковкой решетки по данным, приведенным в работе [11]

$$\Delta\mu_r = \frac{4\sigma V^м}{l} = \frac{4V^м}{l \cdot 6 \cdot 10^{23} d^2}\, 0{,}16\lambda_\infty,$$

где l — расстояние между паро противоположных граней криста ла, а d^2 — площадь поверхност приходящаяся на 1 атом. Дл металлов $V^м \approx 10$ см³, чему отв чает $d = 2{,}5$ Å. Поэтому для м таллов с плотной упаковкой гр ней

$$\Delta\mu_r = 1{,}7\,\frac{\lambda_\infty}{l\,(\text{Å})}, \qquad (9а)$$

где l (Å) — величина l, выраженная в Å. Минимальным значением l, пр котором к кристаллам еще имеет смысл применять законы термодин мики, является $l \sim 20$ Å. Для равновесных кристаллов этому отвеча $\Delta\mu_r = 0{,}085\ \lambda_\infty$. При $l > 200$ Å эта величина становится пренебрежим малой.

Реальные кристаллы отличаются от идеальных по крайней мере в дву отношениях. Они могут содержать неплотно упакованные грани и обл дать блочной структурой поверхностных слоев решетки. Для них

$$\Delta\mu_r = f \cdot 1{,}7\,\frac{\lambda_\infty}{l\,(\text{Å})}, \qquad (9б)$$

где f — отношение удельных поверхностных энергий реального и идеал ного кристаллов, а l уже не размер кристалла, а «период» мозаично структуры на поверхности кристалла, который может быть во много ра меньше «размера кристалла», определяемого рентгенографически. Поскольк для металлов f вряд ли может заметно превысить 3, оценочное макс мальное значение $\Delta\mu_r$ (опять $l \sim 20$ Å) в этом случае составит уже $0{,}25\ \lambda_\infty$.

Чтобы исключить эту теоретически неустранимую неопределенност связанную с учетом формы огранения реальных кристаллов, необходим обратиться к опыту. Для определения $\Delta\mu_r$ неидеальных металлически кристаллов автор и Г. П. Панасюк [12] использовали метод масс-спе трометрического определения теплоты сублимации кристаллов по упру гости пара образца при различных температурах. В качестве объект была выбрана Zn-чернь, так как она удачно сочетает в себе следую щие особенности. С одной стороны — достаточно высокую упругость пар позволяющую вести измерения при низких температурах (до температур заметного спекания образца), а с другой — близость ее структуры к стру турам каталитически активных черней тугоплавких металлов, для кот рых такое определение невозможно.

В этой работе найдено, что с достаточной воспроизводимостью дл Zn-черни можно наблюдать значения λ_r, соответствующие

$$\Delta\lambda_r = \lambda_r - \lambda_\infty = {}^1/_3\,\lambda_\infty, \qquad (10)$$

λ_r — теплота сублимации неидеальных кристаллов Zn-черни, $_\infty$ — та же величина для «бесконечно больших» кристаллов. Интересно, найденная величина $\Delta\lambda_r$ в пределах ошибок оценочного расчета сов-ает с теоретически ожидаемым максимальным значением $\Delta\mu_r$.

В дальнейшем [13] величина λ_r была измерена по абсолютной упру-ги пара образцов Zn-черни при 50° C, и найдено, тоже максималь- значение для $\Delta\lambda_r \approx 0{,}3\ \lambda_\infty$. Для этих образцов Zn-черни рентге-рафически определяемый «размер кристаллов» превосходил 1000 Å. тому ясно, что определяемая на опыте λ_r это не интегральная ичина, а дифференциальная теплота сублимации для первых порций аряющегося вещества. Но именно эта величина и представляет для основной интерес, так как она является теплотой сублимации для деальных кристаллов при $L = \text{const}$ (см. выше), и ее следует под-влять в соответствующие термодинамические формулы, определяющие новесное число дефектов поверхности реальных кристаллов.

Уже сейчас можно сделать следующий вывод. Для металлов различие льтатов простой теории дефектов и теории, учитывающей общую не-новесность решетки кристалла, является уже не количественным, а уществу — качественным различием, так как множитель $\exp\left(\frac{0{,}3\lambda_\infty}{RT}\right)$ «среднем» для металлов значении $\lambda_\infty = 80000$ кал и $T = 500°$ дости- огромной величины порядка 10^{10}.

Природа активных центров

Іисло атомов в активном центре определяется стехиометрическими ношениями для процесса взаимодействия превращаемых на ката-торе молекул «субстрата» с активными центрами. Конфигурация ра (если он многоатомен), как и для всякого процесса циклизации, дится в геометрическом соответствии с превращаемой частью моле-ы. Отличие от обычных процессов адсорбции здесь проявляется толь- том, что энергия связи активного центра с молекулой субстрата олжна быть оптимальной: слишком сильное, как и слишком слабое модействие не благоприятствует катализу.

А. Баландин [14, 15] первым применил этот метод подхода к опреде-ю строения активных центров, сопоставляя параметры решетки кри-лических катализаторов со строением молекул субстрата. Последнее ует дополнительного обсуждения.

Іоскольку энергия связи с молекулами субстрата φ_k сильно зависит энения достигают десятков %) от способа расположения активного ра в решетке или в виде дефекта решетки катализатора, то очевидно, наибольшую активность проявляют не все, а лишь некоторые атомы рхности кристаллического катализатора, для которых величина φ_k ка к оптимальной. Однако при обсуждении «геометрического соот-твия» обычно имеется в виду сопоставление строения молекул с пара-ами идеальной решетки. Такой способ рассуждения допустим только му, что межъядерное расстояние для пары соседних атомов в объе-на поверхности или в виде дефектов решетки кристалла отличаются сительно мало (до нескольких %), благодаря чему для широкого са активных центров их конфигурация может быть найдена по пара-ам соответствующей идеальной решетки.

Зсе же этот путь — это только путь аналогий. Вопрос о числе атомов тивном центре Н. И. Кобозев [16,17] поставил как прямую экспери-альную задачу, решение которой не зависит от наших представлений ении реакции. Он показал, что для катализаторов, полученных нане-ем активного вещества на инертный адсорбент, при очень малых сте-х заполнения поверхности почти все адсорбированное вещество на-тся в виде активных центров, и что по зависимости каталитической

активности от количества нанесенного вещества можно определить число атомов, необходимое для построения активного центра («ансамбля»).

Естественно, что в этом случае совокупность «ансамблей», являющихся по существу адсорбированными молекулами типа Pt_1, Pt_2..., можно назвать «атомной» фазой. Однако противопоставление «атомной» природы активных центров и «кристаллического» состояния каталитически инертной части кристалла не следует понимать слишком буквально.

В опытах Н. И. Кобозева «атомная» или «докристаллическая» природа активного центра выступает только как результат специальной постановки опыта, когда малое количество активного вещества необратимо распределяется по большой площади адсорбента, благодаря чему не достигается равновесное — кристаллическое — состояние адсорбционного слоя. В однокомпонентном кристаллическом катализаторе обстановка совершенно другая: n-атомный центр может быть осуществлен множеством способов, из которых лишь один отвечает «ансамблям», а каталитическая активность других частей решетки не является априорно исключенной.

Поэтому «мультиплеты» А. А. Баландина не следует противопоставлять «ансамблям» Н. И. Кобозева, так как первые не обязательно должны быть элементами идеальной решетки (они лишь имеют строение осколка такой решетки), а вторые в кристаллических системах не являются автономными от решетки. В частных случаях оба понятия могут даже совпасть.

Как же тогда истолковать тот факт, что в опытах Н. И. Кобозева обычно оказываются активными только n, но не $n-1$ или $n+1$ атомные ансамбли? (Это могло бы рассматриваться как доказательство неактивности кристалла.) Дело опять в оптимальности величины φ_k для активного центра. Возможен случай, когда из n атомов ансамбля, расположенного на инертном носителе в каталитическом процессе участвует меньшая часть атомов (что для больших значений n найдено в работах [18 и др.]), а остальные необходимы только для того, чтобы энергия связи φ_k для этих атомов приблизилась к оптимальному значению. Поскольку величина φ_k зависит от природы и числа соседних атомов, то указанный выше факт для «материнской» решетки не означает активности только дефектов типа «ансамбля» и неактивности других структур.

И все же не уменьшая общности рассмотрения в качестве модели активного центра по трем причинам лучше всего выбрать «ансамбли» Н. И. Кобозева.

Во-первых, дефекты решетки типа «ансамбля» представляют наибольшую трудность для термодинамической теории, так как работа образования ансамбля больше, чем любого другого n-атомного микро-дефекта. В связи с этим рассчитываемая из теории концентрация ансамблей — это нижняя граница числа активных центров на поверхности реальных кристаллов.

Во-вторых, каталитическая активность отдельного ансамбля и число атомов в нем для важнейших случаев $n = 1$ и $n = 2$ однозначно определяется прямым опытом с использованием модельного (адсорбционного) катализатора.

И, наконец, в третьих, — ансамбли допускают наиболее простое структурное и энергетическое описание. Молекулярная картина в этом случае (см. рис. 3) является четкой и однозначной, так как ансамбль — это элементарный тип дефекта решетки (дефект по Кобозеву). Это обстоятельство позволяет вести расчеты с меньшим числом не проверяемых на опыте допущений.

В наших работах, в отличие от первоначальных идей Н. И. Кобозева ансамбли рассматриваются в равновесии с решеткой кристалла.

Металлические кристаллы

Рассмотрим равновесие образования активных центров типа «ансамб-й» на поверхности металлических кристаллов. Для плотно упакованных аней это соответствует картине, показанной на рис. 3. Из уравнения следует, что константа равновесия для этого процесса равна

$$K = \frac{\alpha_n}{1-\alpha_n} = B_n \exp\left(-\frac{\Delta U_n}{RT}\right), \tag{11}$$

α_n — мольная доля n-атомных центров на поверхности кристалла, ΔU_n— рата энергии на образование $6 \cdot 10^{23}$ центров, $B_n = \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R}\right) = \left(\frac{Q_{\text{реш}}}{Q_{\text{деф}}}\right)$ — колебательная сумма по состояниям). Статистический вывод и уждение уравнения (11) приведено в работе автора [3].

Поскольку в колебательном спектре кристалла возникновению дефек- типа «ансамбля» отвечает уменьшение частот, вызванное уменьше-ем коэффициента квазиупругой силы, >1. Однако этот множитель невелик ~10, см. [3]), и основной величиной, ределяющей концентрацию активных нтров, является затрата энергии на об-зование ансамбля. Ее всегда можно едставить в виде суммы двух слага-ых: затраты энергии на сублимацию n омов металла, из решетки и выигрыша ергии ε_n при их адсорбции в виде n-омного центра на поверхности кристал-, поэтому в расчете на 1 моль

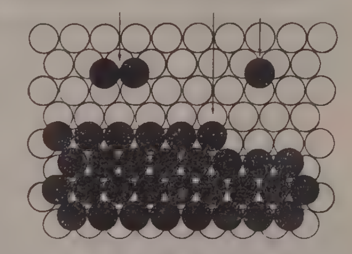


Рис. 3. Дефекты поверхности на плотно упакованной грани метал-ла. Атомы верхнего слоя затем-нены

$$\Delta U_n = n\lambda_r - \varepsilon_n, \tag{12}$$

е λ_r — дифференциальная теплота суб-мации для первых порций испаряющегося вещества. Для неидеальных исталлов теплота сублимации меньше, а энергия адсорбции активных нтров больше, чем для идеальных. Это вызывает увеличение числа де-ктов на поверхности реальных кристаллов.

Дифференциальные теплоты сублимации λ_r, по крайней мере в прин-пе, доступны экспериментальному определению. Величины ε_n могут ть теоретически рассчитаны для различных моделей поверхности кри-ллов, если известно значение λ_∞. Обратимся к этим методам расчета.

Энергия образования дефектов определяется наиболее просто, если известна вели-на энергии связи между парой частиц в кристалле. Однако для металлов, за т коллективного взаимодействия электронов и ядер энергию системы нельзя едставить в виде простой суммы «энергий связи» соседних частиц. В этом случае жно лишь ввести понятие «эффективной» энергии связи, $\bar{\varphi}_V$, определяющейся ре-льтирующим значением всех сил, действующих на частицу в направлении ее ижайшего соседа. Если в объеме идеальной решетки кристалла выделить $N = 6 \cdot 10^{23}$ омов, то определением $\bar{\varphi}_V$ служит уравнение

$$\lambda_\infty = \frac{N\varkappa_V}{2}\bar{\varphi}_V, \tag{13}$$

$N\varkappa_V/2$ — число «связей» между N атомами в «объеме кристалла с координа-онным числом $\varkappa_V$.

Эффективная энергия связи является различной для частиц, расположенных объеме $\bar{\varphi}_V$ и на поверхности $\bar{\varphi}_\Omega$ кристалла. Для определения $\bar{\varphi}_\Omega$ выразим через е поверхностную энергию кристалла.

Затрата энергии при образовании поверхности кристалла в расчете на $N = 6 \cdot 10^{23}$

атомов при 0° К равна (более подробно см. [5].)

$$\sigma_0\Omega_м = \frac{N}{2}\,(\varkappa_V\bar{\varphi}_V - \varkappa_\Omega\bar{\varphi}_\Omega) = \left(1 - \frac{\varkappa_\Omega}{\varkappa_V}\,\frac{\bar{\varphi}_\Omega}{\bar{\varphi}_V}\right)\lambda_\infty, \qquad (14)$$

так как $\varkappa_V\bar{\varphi}_V\,/\,2$ это энергия, приходящаяся на одну частицу в объеме, а $\varkappa_\Omega\bar{\varphi}_\Omega\,/\,2$ — та ке величина для поверхности кристалла (множитель $^1/_2$ возникает потому, что «свя ь относится к паре атомов).

Для металлов с плотной упаковкой $\varkappa_V = 12$, а для плотно упакованных гра $\varkappa_\Omega = 9$, т. е. для них

$$\sigma_0\Omega_м = \left(1 - 0{,}75\,\frac{\bar{\varphi}_\Omega}{\bar{\varphi}_V}\right)\lambda_\infty. \qquad (15)$$

Для этого же случая данные из цитированной выше работы Ориани [11] для экс полированной к 0° К величины дают значение

$$\sigma_0\Omega_м = 0{,}16\,\lambda_\infty. \qquad (16)$$

Сопоставление уравнений (15) и (16) позволяет найти искомое соотно е ние между эффективными энергиями связи в объеме $\bar{\varphi}_V$ и на поверхно и $\bar{\varphi}_\Omega$ кристалла. Оно имеет вид

$$\bar{\varphi}_\Omega = 1{,}12\,\bar{\varphi}_V, \quad \text{где } \bar{\varphi}_V = \frac{\lambda_\infty}{6N}. \qquad (17)$$

Уравнение (17) позволяет по известной («табличной») величине λ_∞ найти $\bar{\varphi}_V$ и $\bar{\varphi}_\Omega$, что дает возможность рассчитать ε_n.

В плоском, компактно упакованном n-атомном центре при $n > 1$ имеется $(2n - 3)$ «связей». При адсорбции такого центра на поверхно и грани с плотнейшей упаковкой каждый атом, кроме того, приобрет т трех соседей на поверхности плотно упакованной грани криста а (см. рис. 3). Таким образом, в расчете на 1 моль активных центров и $n = 1$

$$\varepsilon_1 = 3N\bar{\varphi}_\Omega = 0{,}57\,\lambda_\infty, \qquad (18)$$

при $n > 1$

$$\varepsilon_n = n\cdot 0{,}57\,\lambda_\infty + (2n - 3)\cdot 0{,}19\,\lambda_\infty.$$

Если данные о дифференциальных теплотах сублимации неидеальн х кристаллов известны из опыта или постулированы, мы можем найти Δ , а следовательно, и равновесное значение α_n. Записав λ_r в виде $\lambda_r = \lambda_\infty - \Delta$, получим

при $n = 1$
$$\Delta U_1 = 0{,}43\,\lambda_\infty - \Delta\lambda_r,$$

при $n > 1$
$$\Delta U_n = n\,(0{,}43\,\lambda_\infty - \Delta\lambda_r) - 0{,}19\,(2n - 3)\,\lambda_\infty,$$

а для искомой величины α_n (при $\alpha_n \ll 1$)

при $n = 1$
$$\alpha_1 = B_1 \exp\left\{-\frac{0{,}43\,\lambda_\infty - \Delta\lambda_r}{RT}\right\}, \qquad (19)$$

при $n > 1$
$$\alpha_n = B_n \exp\left\{-\frac{n\,(0{,}43\,\lambda_\infty - \Delta\lambda_r) - 0{,}19\,(2n-3)\,\lambda_\infty}{RT}\right\}. \qquad (20)$$

Уравнения (19) и (20) дают искомую связь между теоретически ож даемым числом активных центров α_n и макроскопической характерис кой степени неравновесности решетки $\Delta\lambda_r$. При этом наиболее существ ным является тот факт, что для металлов, применяемых в катали , величина

$$\alpha_1^\circ = B_1 \exp\left\{-\frac{0{,}43\,\lambda_\infty}{RT}\right\},$$

ределяющая число активных центров на крупных и правильно огранных кристаллах при не слишком высоких температурах, оказывается айне малой (ниже 10^{-10}), в связи с чем α_n может достичь каталитики ощутимых значений только для неидеальных кристаллов с заметно ниженной дифференциальной теплотой сублимации. Для металлов «предельным» значением $\Delta\lambda_r = \frac{\lambda_\infty}{3}$ это уже дает

$$\alpha_1 = B_1 \exp\left\{-\frac{0{,}1\lambda_\infty}{RT}\right\},$$

приводит к «обычному» значению для числа активных даже при температурах синтеза $t \sim 200°$ С и $\lambda_\infty = 80\,000$ кал/г атом.

Теоретическая неопределенность величины α, связанная с неопретенностью $\Delta\lambda_r$, не является недостатком метода расчета, и лишь отраает тот факт, что свойства реальных кристаллов, в отличие от идеальх, могут сильно изменяться в зависимости от условий синтеза криаллов.

При сопоставлении рассчитанных величин с опытными данными слеет учитывать два обстоятельства.

Во-первых, в (19) и (20) «T» — это не температура проведения каталического опыта, а та температура синтеза кристаллов, при которой уставилось равновесие (1). Для более низких температур равновесие (1) аморожено».

Во-вторых, реальные катализаторы чаще всего получаются путем опеций (типа восстановления, разложения и пр.), при которых процесс протекает «справа налево», и если равновесие не достигается, то число тивных центров всегда превышает рассчитанное с помощью (19) или)). Поэтому термодинамика активных центров это теория приближея, и ее задача состоит в нахождении «предельных значений» величин изких, но не обязательно точно совпадающих с найденными на ыте.

Однако значение приведенных выше формул не сводится к тому, что только иллюстрировать соответствие числа активных центров каталиторов с ожидаемым числом дефектов реальных кристаллов. Поскольку личины α однозначно связываются со свойствами кристаллов,— величной $\Delta\lambda_r$,— здесь возникает возможность предвидеть характер изменения каталитических свойств при изменении строения решетки или усовий синтеза кристаллов. Более того, представление об установлении вновесия (1) на опыте все же оправдывается чаще, чем этого можно было кидать из общих соображений. Это, например, следует из рассмотрения нных о спекании металлических катализаторов.

Спекание катализаторов

Определение каталитической активности кристаллов, приготовленных ри различных температурах, имеет особое значение для теории активных нтров и теории дефектов: по характеру изменения активности с изменением температуры спекания катализаторов можно судить о том, проявяет ли активность вся поверхность кристаллов, или только отдельные тивные центры, находятся ли последние в равновесии с решеткой, и ли нет, то в какой степени это равновесие нарушено. Все это возможо потому, что для трех упомянутых случаев удельная каталитическая ктивность изменяется по различным законам, допускающим теоретиескую интерпретацию.

По типу графика в координатах «каталитическая активность» — «температура спекания кристаллов» опытные данные для металлических катализаторов можно отнести к одному из следующих классов (соответстующие экспериментальные данные собраны в работе [19]).

1. Удельная (на единицу поверхности) активность не зависит ни от способа получения, ни от температуры спекания образца катализатора.

2. Удельная активность падает с ростом температуры спекания

3. Удельная активность растет с температурой спекания или проходит через максимум. (В ряде случаев ход «кривых спекания» осложняется наличием второго максимума.)

4. Активность катализаторов в зависимости от температуры спекания изменяется полиэкстремально — максимумы и минимумы активности разделены небольшими температурными интервалами.

При истолковании этих данных случай «1» не представляет для на интереса, так как он отвечает однородной активности всей поверхности

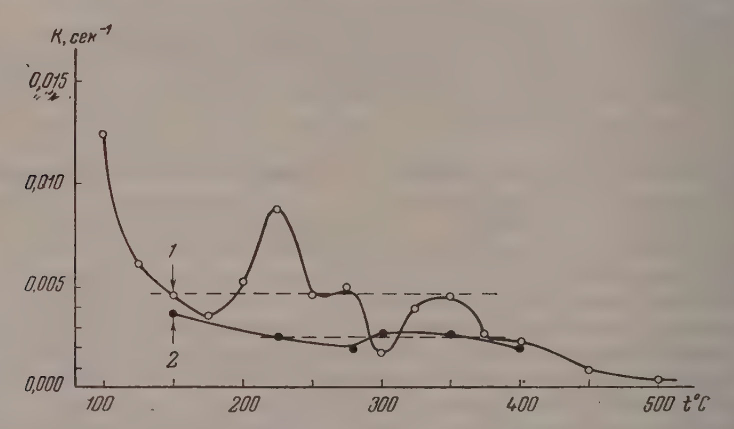


Рис. 4. Зависимость общей активности (за меру которой принята константа скорости разложения H_2O_2 при 20°С) от темпертуры спекания серебряных катализаторов. Кривая № 1 относится к случаю, когда Ag-чернь получена при —4° С, а кривая № 2 —когда та же чернь предварительно прокалена при 150° С

кристалла, а случай «2» относится к избыточному (против равновесного значения) числу активных центров, которое может только уменьшаться с ростом температуры, ибо при этом растет скорость процессов установления равновесия.

Случай «3» непосредственно описывается уравнением типа (19), если учесть, что $\Delta\lambda_r$ в общем случае должно зависеть от температуры. В температурном интервале, соответствующем $\Delta\lambda_r = \text{const}$, согласно (1 α_1 растет с температурой. Однако этот рост ограничен тем, что увеличение числа и подвижности дефектов решетки приводит к перестройке поверхности кристаллов и неизбежному уменьшению $\Delta\lambda_r$, вызывающему уменьшение α_1. Это означает, что на кривой $\alpha(T)$ должен появиться максимум, положение которого определяется началом уменьшения $\Delta\lambda_r$.

С этих позиций можно рассмотреть и более сложные случаи, когда на кривых спекания наблюдаются два максимума, или когда максимуму предшествует минимум активности. Они разобраны в [19], но здесь не представляют для нас особого интереса, так как объяснение таких кривых не имеет преимущества простоты и однозначности способа описания и незбежно включает в себя трудно проверяемые на опыте гипотезы.

Обратимся к случаю 4. Полиэкстремальные кривые спекания найдены в работах [20] и [21]. Они имеют вид кривой № 1 на рис. 4 и могут содержать еще бо́льшее число максимумов и минимумов, появление которых в небольшом температурном интервале является непонятным с точки зрения приведенного выше анализа. Однако представим себе, что спеканию подвергаются образцы с заметной долей аморфной фазы, свободная эне-

: которой выше, чем кристаллических образцов любого типа. При на-
вании таких образцов возможно образование кристаллов с нескольки-
неравновесными формами огранения. Для кристаллов каждого типа
рактерно определенное значение $\Delta\lambda_r$ и «своя» кривая $\alpha(T)$. Поскольку
кривой спекания нанесены свойства образцов, приготовленных при
кдой из температур заново, а процессы, приводящие к образованию
зличных неравновесных форм огранения, контролируются многими слу-
йными обстоятельствами, спекание аморфной металлической черни
жет привести к полиэкстремальному разбросу активности, так как
сь по воле случая выхватываются точки, принадлежащие к различ-
м кривым $\alpha(T)$. И, действительно, полиэкстремальные кривые не яв-
ются воспроизводимыми в обычном смысле этого слова, и наблюдаются
лько для металлических черней, полученных при низких температурах,
гда есть основания ожидать в исходном образце некоторой доли аморф-
й фазы.

Это объяснение могло бы показаться слишком произвольным и неодно-
ачным, если бы оно не допускало простой опытной проверки. Если ис-
дную «чернь» прокалить при температуре, при которой впервые дости-
ется один из низших «уровней» активности, то согласно изложенному,
ней должен образоваться набор кристаллов, прогрев которых при более
соких температурах не может привести к полиэкстремальному измене-
ю активности, так как нагревание этих кристаллов уже не может при-
сти к образованию форм, более богатых свободной энергией.

Для проверки этого вывода из теории автор и В. С. Никулина приго-
вили две серии образцов серебряных катализаторов разложения пере-
си водорода. Исходная чернь была приготовлена при —4° С восста-
влением нитрата серебра гидразин-сульфатом. Прокаливанием ее при
0—500° С в атмосфере водорода (чтобы избежать образования поверх-
стных окислов серебра) были получены катализаторы, активность ко-
рых, как и ожидалось, изменялась полиэкстремально. Соответствующая
ивая спекания приведена на рис. 4 под № 1. Затем часть исходной черни
ла прогрета при 150° С. Спекание этих образцов при 150—400° С при-
ло к ожидаемому изменению каталитической активности кристаллов
м. кривую № 2 на рис. 4).

Таким образом, сопоставление данных опыта и теории, основанной
рассмотрении условий равновесия дефектов поверхности неидеальных
исталлов, оказалось благоприятным для теории. Отсюда можно сделать
лько тот вывод, что равновесие при образовании активных центров уста-
вливается чаще, чем этого можно было ожидать на основании апри-
ных суждений о свойствах катализаторов, и что основной причиной
равновесности катализаторов в этих случаях является «общая» нерав-
весность решетки.

Полупроводниковые катализаторы

Электронные по типу проводимости ионные кристаллы содержат в
оей решетке избыток металла против стехиометрического количества.
тот металл распределен в решетке в виде дефектов, которые могут
рать роль активных центров.

Если считать, что условиями синтеза кристаллов задается общий из-
ыток металла, отвечающий в целом неравновесной решетке, то специфи-
ской задачей, возникающей перед термодинамикой активных цент-
ов, в этом случае является рассмотрение законов распределения дефек-
ов между поверхностью и объемом кристалла. В связи с тем, что общий
збыток металла в полупроводнике часто оказывается очень незначитель-
ым, высокой активности полупроводникового катализатора можно ожи-
ать только в случае поверхностной активности соответствующих дефек-
ов. Эти вопросы рассмотрены автором в работе [4].

Для равновесия:

Объемные дефекты решетки $\rightleftarrows$ поверхностные дефекты решетки

константа равновесия имеет вид

$$\frac{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)_{\Omega}}{\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right)_{v}}=\frac{\alpha_{\Omega}}{(1-\alpha_{\Omega})\,\alpha_{v}}=B\exp\left(-\frac{\Delta U_{\Omega}}{RT}\right)$$

(так как практически всегда $\alpha_v \leqslant 1$). Здесь энтропийный множител равный отношению колебательных сумм состояния в первом прибли нии, можно не учитывать. $\Delta U_{\Omega}=U_{\Omega}-U_{v}$ — разность энергий образ ния соответствующих дефектов на поверхности и объеме кристалл

Обычный механизм образования нестехиометрического ионного сталла состоит в захвате электронов вакантными анионными узлами шетки (дефектами по Шоттки) или междоузельными катионами (де тами по Френкелю) и миграцией нейтрального металлоида из криста В связи с этим вопрос об устойчивости металлических активных цен в полупроводниках оказывается тесно связанным с теорией дефектов Шоттки и Френкелю.

Энергию образования «металлического» центра в полупроводн можно представить в виде суммы двух членов

$$U_{\Omega}=W_{\Omega}-\varepsilon_{\Omega}\ \text{ и }\ U_{v}=W_{v}-\varepsilon_{v},$$

где ε — выигрыш энергии при захвате электрона соответствующим де том, а W — затрата энергии на образование анионного дефекта по Шот или катионного дефекта по Френкелю.

Обратимся сначала к дефектам по Шоттки и металлическим актив центрам типа F-центров. Для расчета энергии образования дефектов ратимся опять к «эффективным» энергиям связи, по определению рав $\bar{\varphi}=\frac{2\lambda}{\varkappa_v}$, где λ — отнесенная к паре ионов энергия разделения криста до совокупности газовых ионов. Образование вакантного узла на пове ности кристалла всегда сопровождается разрывом меньшего числа зей, в связи с чем

$$W_{v}-W_{\Omega}=(\varkappa_{v}-\varkappa_{\Omega})\,\bar{\varphi}-U_{\text{пол}}^{\Omega}>0$$

($U_{\text{пол}}$ — это энергия поляризации решетки при удалении из нее ио- В работе [4] показано, что

$$W_{v}-W_{\Omega}=\frac{\varkappa_{v}-\varkappa_{\Omega}}{\varkappa_{v}}\,(2\lambda-U_{\text{пол}}^{v})>0\,.$$

С другой стороны, из теории полупроводников известно, что $\varepsilon_{\Omega}>$ Таким образом, поскольку энергия поляризации $U_{\text{пол}}^{v}$ не может пре ходить величины λ, при механизме образования ансамблей по типу центров, активные центры всегда сильно поверхностноактивны

$$\frac{\alpha_{\Omega}}{(1-\alpha_{\Omega})\,\alpha_{v}}=B\exp\left\{\frac{\varkappa_{v}-\varkappa_{\Omega}}{\varkappa_{v}kT}\,(2\lambda-U_{\text{пол}}^{v})\right\}\exp\left\{\frac{\varepsilon_{v}-\varepsilon_{\Omega}}{kT}\right\}\gg 1$$

Такая же картина имеет место и при захвате электронов дефект по Френкелю, так как образование междоузельного катиона на пове ности не требует раздвижения решетки (как в объеме) и, кроме того, поверхности происходит выигрыш электростатической энергии вза действия пары разноименных зарядов.

Все это приводит к выводу, что при самых различных условиях обра-зания металлических активных центров в решетках полупроводниковых исталлов, распределение металла между поверхностью и объемом яв-ется очень благоприятным для катализа. Интересным для катализа ияется и тот факт, что для полупроводников, в отличие от металлов, ия активных центров на поверхности практически не зависит от степени сперсности или мозаичности кристаллов. Тем самым приобретает тео-ическую интерпретацию факт, давно известный из практики приго-вления полупроводниковых катализаторов.

С другой стороны известно, что многие металлические катализаторы ктически окислены с поверхности. Однако сказанное выше позволяет едвидеть, что и в этом случае на поверхности могут образоваться «ме-ллические» активные центры, являющиеся дефектами решетки поверх-стной полупроводниковой пленки на металле.

Выводы

Объяснение многих «структурно-чувствительных» свойств кристаллов очки зрения теории тепловой диссоциации идеальной решетки (обычной рии дефектов) часто носит весьма иллюзорный характер, так как рас-танное этим путем число дефектов обычно оказывается на много по-дков меньше найденного на опыте.

В работе показано, что это несоответствие теории и опыта может быть ранено, если рассмотреть теорию образования дефектов в неравно-ных решетках реальных кристаллов. Проведение этой программы свя-ю в работе с уточнением существующей термодинамической теории исталлов.

Выведенные в работе соотношения позволяют рассчитать число актив-х центров на поверхности реальных кристаллов по «макроскопичес-л» характеристикам неравновесности их решетки. Показано, что для аллических катализаторов сопоставление опытных данных и резуль-ов расчета является благоприятным для теории.

Термодинамической задачей в области полупроводниковых катализа-ов является нахождение закона распределения дефектов между по-хностью и объемом кристалла. Показано, что дефекты решетки в этом учае являются поверхностно активными.

Московский государственный университет
Химический факультет

ЛИТЕРАТУРА

A. Smekal, Handb. d. Phys., 2 Erg. **24**, 795, 1933.
С. З. Рогинский, ЖПХ, **17**, **1**, 93, 1944.
О. М. Полторак, ЖФХ, **29**, 1650, 1955.
О. М. Полторак, ЖФХ, **32**, 534, 1958.
О. М. Полторак, Диссертация, МГУ, 1958.
Дж. В. Гиббс, Термодинамические работы, 400 и след. Гостехтеоретиздат, 1950.
P. Curie, Zs. f. Kristallographie, **12**, 652, 1887.
Ю. В Вульф, К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней, Варшава, 1895.
О. М. Полторак, ЖФХ, **31**, 2477, 1957; ЖФХ, **32**, 722, 1958.
О. М. Полторак, Журн. физ. химии, в печати.
R. A. Oriani, J. Chem. Phys. 18, 575, 1950.
О. М. Полторак и Г. П. Панасюк, ЖФХ, **31**, 2644, 1957.
М. Адаменкова, Дипломная работа, МГУ, 1959.
А. А. Баландин, ЖРФХО, хим., **61**, 909, 1929
А. А. Баландин, Усп. химии, **4**, 1104, 1935; ЖРФХО, хим., **62**, 703, 1930.
Н. И. Кобозев, ЖФХ, **13**, 1, 1939; 14, 663, 1940; **21**, 1413, 1947
Н. И. Кобозев, Ученые записки МГУ, **86**, 13, 1946; **174**, **17**, 1955.

18. Н. А. Решетовская, Кандидатская диссертация, МГУ, 1949.
19. О. М. Полторак, Сб. «Кинетика и катализ», 1959 г., в печати.
20. М. И. Николаева, А. И. Шлыгин, ЖФХ, 24, 427, 534, 1950; Г. Л. Фе тистов, Дипломная работа, МГУ, 1957
21. Ж. В. Стрельникова, А. А. Лопаткин, В. П. Лебедев, Ж 30, 196, 1956; А. А. Лопаткин, Ж. В. Стрельнико В. П. Лебедев, ЖФХ, 31, 820, 1957.

THERMODYNAMICS OF CRYSTAL CATALYSTS

O. M. Poltorak (Moscow)

Summary

The explanation of many «structural-sensitive» properties of crystals in the of the theory of thermal dissociation of the ideal lattice (the conventional theory c tice imperfections) often proves rather deceptive, for the number of imperfections calculated, is usually many orders less than that established by experiment.

The present paper shows that the lack of correspondence between theory and e ment can be made good if we turn to the theory of the formation of imperfections i crystal lattices which are out of equilibrium. This has been done by the author wl also brought some refinement in the existing thermodynamic theory of crystals.

The relations obtained make it possible to calculate the number of active c on the surface of real crystals according to the «macroscopic» characteristics of the equilibrium state of their lattice. As is shown, for metal catalysts a comparison of rimental data with the calculations is favourable for the theory.

The purpose of thermodynamics in the field of semiconducting catalysts is t the law underlying the distribution of imperfections between surface and volume crystal. It is shown that lattice imperfections in this case are surface-active.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ
XXIII 1959 № 11

О ПРИМЕНЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕОРИИ АДСОРБЦИИ К ИЗУЧЕНИЮ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА ТОПОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

В. В. Болдырев

ри изучении реакций термического разложения твердых веществ стно немало случаев, когда среда, окружающая разлагаемое вещество, ывает существенное влияние на скорость термического разложения, химического взаимодействия между средой и разлагаемым веществом роисходит. Очень часто такое влияние окружающей среды может связано с изменением электронных свойств твердого вещества при рбции на его поверхности молекул газа или ионов из раствора. В каe примера можно привести термическое разложение оксалата серебскорость которого, как показывают экспериментальные данные, в ной степени зависит от состава окружающего его газа или раствора. о данным Сабо и Биро-Шугара [1] термический распад оксалата бра в сильной степени ускоряется в присутствии водорода. Присут- кислорода и углекислого газа, наоборот, тормозит термическое ожение. Уменьшение скорости термического разложения оксалата осфере кислорода отмечалось и в других работах [2, 3].

акдональдом и Гиншельвудом [2] установлено, что наличие избытка ат-ионов в растворе при получении оксалата серебра приводит к ьшению скорости последующего термического распада соли. Если растворе имеется избыток оксалат-иона, образуется препарат, харакзующийся большой скоростью термического распада.

опытах Макдональда и Сандисона [4], изучавших термическое разение оксалата серебра в присутствии различных органических вев, было обнаружено, что такие вещества, как глюкоза, ускоряют терский распад оксалата, а такие, как нитробензол, наоборот, замед-. Б. В. Ерофеевым, П. И. Белькевичем и А. А. Волковой [5] было обно особое внимание на то, что в этих опытах окислители тормозят есс термического разложения, а восстановители ускоряют.

ыло предложено несколько вариантов объяснения этих весьма инных экспериментальных данных. Предполагалось, например, что ород и нитрат-ион, адсорбируясь на поверхности, отравляют заро- серебра, которые образуются при разложении оксалата, и катаруют процесс. Однако такое предположение не может быть принято доказательства и нуждается как в теоретическом обосновании, так и спериментальной проверке. То же самое можно сказать и о высказан- в работе [6] предположении о том, что молекулы кислорода, адсорясь на поверхности кристалла оксалата, укрепляют ее и, тем самым, рзят термическое разложение.

месте с этим наблюдаемые факты вполне могут быть объяснены с пой электронной теории адсорбции и катализа [7, 12] и с учетом особенй элементарных стадий, через которые должен проходить процесс ического разложения твердого вещества. Как известно, термическое ожение ионных кристаллов начинается со срыва электрона с аниона рехода его в полосу проводимости. Иногда этот переход может продить через промежуточное экситонное состояние. Далее электрон

может захватываться примесным центром или анионной вакансией,
происходит стягивание к месту захвата междоузельных катионов, ес
в решетке преобладают дефекты по Френкелю, или анионных ваканси
если преобладают дефекты по Шоттки. За счет последовательного чер
дования этих процессов осуществляется рост зародышей продукта реа
ции. Из всего этого следует, что, при прочих равных условиях, скорос
термического разложения оксалата серебра должна быть тем больш
чем больше концентрация электронов в полосе проводимости. Концентр
ция же свободных электронов, находящихся в полосе проводимости мож
изменяться вследствие адсорбции на поверхности кристалла молеку
являющихся донорами или акцепторами электронов. При адсорбции м
лекул-доноров электронов должна повышаться концентрация своб
ных электронов в полосе проводимости, при адсорбции же молекул, я
ляющихся акцепторами электронов, наоборот,— должна понижаться. С
ответственно этому в первом случае должна возрастать скорость процес
термического разложения, во втором — уменьшаться. Учитывая в
это, можно объяснить приведенные выше факты о зависимости скорос
термического разложения оксалата серебра от окружающей среды. Ес
принять, что водород, оксалат-ион и глюкоза проявляют при адсорбц
на кристалле донорные функции, а кислород, нитрат-ион и нитробензол
акцепторные, то становится понятным, почему в присутствии первых ск
рость термического разложения оксалата серебра увеличивается, а в пр
сутствии вторых — уменьшается *.

Из рассмотрения схемы элементарных процессов, происходящих п
термическом распаде твердых веществ, следует, что скорость терми
ского разложения должна зависеть также от концентрации ионных д
фектов в решетке разлагаемого вещества. Поэтому введение в решет
примесей, вызывающих образование этих дефектов, должно приводи
к изменению скорости термического разложения. Если при этом обра
ются анионные вакансии, скорость термического разложения долж
увеличиваться. При образовании катионных вакансий последние мог
захватывать положительные дырки, образующиеся при разложении,
поэтому способствовать накоплению их в решетке и увеличению веро
ности их рекомбинации с электронами. Кроме того, при увеличении ко
центрации катионных вакансий уменьшается концентрация междоузе
ных катионов [14]. Поэтому скорость термического разложения п
образовании катионных вакансий в решетке твердого вещества долж
уменьшаться.

Экспериментальные данные подтверждают сказанное. Грей и Уодди
тон [15] установили, что введение цианамид-иона в азид серебра и ио
серы в азид таллия, которое приводит к появлению в решетке этих вещес
добавочного числа анионных вакансий, вызывает значительное увели
ние скорости их термического разложения. То же самое имеет место
в наших опытах по изучению термического разложения перманган
серебра с примесью сульфат-иона. Исследованиями, проведенными на
совместно с Захаровым, Ерошкиным и Васильевым, было показано, ч
при введении в оксалат и перманганат серебра примеси ионов двухвален
ного кадмия, которые должны вызывать появление в решетке дополн
тельного числа катионных вакансий, скорость термического разложен
этих веществ уменьшается. Все эти факты свидетельствуют о больш
возможностях, которые может дать применение современных представ
ний физики твердого тела и электронной теории адсорбции и катали
к изучению механизма топохимических реакций. Весьма вероятно, ч

* Соображения о влиянии окружающей твердое вещество газовой атмосферы
скорость его термического разложения, аналогичные приведенным выше, были в
казаны недавно Макдональдом [13], но они относятся только к случаю, когда меж
исходным веществом и продуктом реакции уже существует граница раздела фаз

ктронные и ионные дефекты в реакциях с участием твердых веществ ают не меньшую роль в развитии реакции, чем свободные атомы и ра-алы в газовых и жидкофазных реакциях. Поэтому изучение электрон-х и ионных процессов при термическом разложении твердых веществ спользованием современных физических методов является весьма важ-м и актуальным.

Выводы

Экспериментальные данные по влиянию среды и примесей на ско-ть термического распада твердых веществ объяснены с позиций элект-ной теории адсорбции.

Томский государственный университет
им. В. В. Куйбышева

ЛИТЕРАТУРА

Z. G. Szabo, E. Biro-Sugar, Z. Elektrochem., 60, 871, 1956.
J. J. Macdonald, C. N. Hinshelwood, J. Chem. Soc., 127, 2769, 1925.
J. J. Macdonald, J. Chem. Soc., 832, 839, 1936.
J. J. Macdonald, R. Sandison, Trans. Faraday Soc., 34, 5, 1938.
Б. В. Ерофеев, П. И. Белькевич, А. А. Волкова, Ж. физ. химии, 20, 1102, 1946.
J. J. Macdonald, Trans. Faraday Soc., 47, 860, 1951.
С. З. Рогинский, Хим. наука и пром-сть, 2, 138, 1957.
Ф. Ф. Волькенштейн, Успехи физ. наук, 60, 249, 1956.
N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. A, 172, 325, 1939.
П. Д. Данков, Докл. АН СССР, 24, 773, 1939.
F. Tompkins, Industr. and Engng. Chem., 44, 1336, 1952.
Chemistry of solid state. Ed by W. E. Garner, Buttersworth Sci. Publ., 1955.
J. J. Macdonald, Discuss, Faraday Soc., 23, 230, 1957.
А. Н. Мурин и Б. Г. Лурье, Ж. физ. химии, 32, 2575, 1958.
P. Gray, T. Waddington, Proc. Roy. Soc. A, 241, 110, 1957.

ON THE APPLICATION OF THE ELECTRON THEORY OF ADSORPTION TO THE STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF TOPOCHEMICAL REACTIONS

V. V. Boldyrev (Tomsk)

Summary

Experimental data concerning the effect which the medium and admixtures have on rate of thermal decomposition of solids are explained in the light of the electron ry of adsorption and modern conceptions of the physics of solids.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

О ВЛИЯНИИ ПРОМОТОРОВ Al_2O_3 И K_2O НА АКТИВНОСТЬ ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА АММИАКА

Л. Д. Кузнецов и С. С. Лачинов

Ряд авторов, исследовавших аммиачные катализаторы [1—8], прид живаются мнения, что каталитическая активность различных железн катализаторов обуславливается только структурой железа и величин его поверхности. Результаты наших экспериментальных работ ста под сомнение правильность такого утверждения.

Экспериментальная часть

Катализаторы готовились окислительной плавкой в производств ных условиях. Для сравнения активности катализаторов синтеза аммиа при высоком давлении проточным методом были разработаны трехкана ная и пятиканальная колонки синтеза аммиака (рис. 1) с внешним обог вом (на рисунке не показано).

Азотоводородная смесь поступала из очистки высокого давления в лонку синтеза, где проходила вначале канал, служащий для подогр газовой смеси до температуры реакции, и затем, распределяясь на (трехканальная колонка) или на четыре потока (пятиканальная колонк поступала в реакционные каналы. В каждый канал загружался ката затор, сверху и снизу которого засыпались зерна кварца. Пройдя сл катализатора, затем зазор между стенками канала и чехлом термопа газ редуцировался до атмосферного давления при помощи вентиля. Ка лизаторы, загруженные в разные каналы, находятся в одинаковых ус виях давления, температуры и состава азотоводородной смеси. Кроме го, при поддержании равной скорости газа на выходе из каналов услов восстановления в них различных катализаторов одинаковы.

В трехканальную колонку загружалось по 2 *мл* катализатора в ка дый канал, в пятиканальную по 1 *мл*. Во всех опытах применялся ка лизатор с величиной зерен 1,0—1,5 *мм*. Восстановление проводилось $p = 100$ *ат*, объемной скорости 30 000 час$^{-1}$ и заканчивалось при т пературе 500°. После окончания восстановления давление поднимал до 300 *ат* и определялась активность катализаторов при разных объ ных скоростях и температурах от 375 до 550°.

Результаты, полученные на проточной установке, хорошо согласую между собой и с ранее полученными нами данными на проточно-цирку ционной установке [9], что свидетельствует о достаточной надежно проточного метода.

Образцы катализатора после определения их активности были запас рованы в токе азота, содержащего 0,3% O_2, и выгружены, после чего бы определена величина их поверхности методом низкотемпературной сорбции азота *.

На графике (рис. 2) приведена для восьми исследованных образ катализатора зависимость процентного содержания аммиака в отходящ газовой смеси от температуры при $p = 300$ *атм* и объемной скоро 30 000 час$^{-1}$. Испытания проводились на трехканальной колонке.

---

* Определение поверхности было проведено В. Н. Шишковой, Г. М. Мирон и А. М. Назаровой.

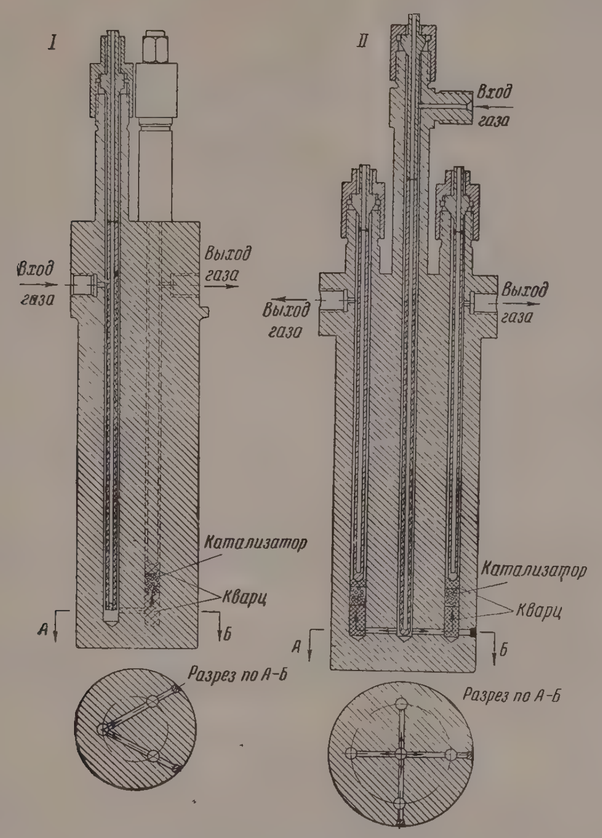


Рис. 1. Колонки синтеза аммиака с внешним обогревом: *I* — трехканальная колонка; *II* — пятиканальная колонка

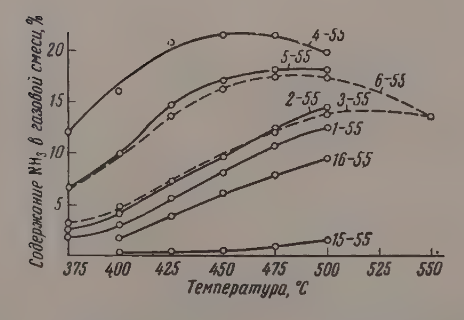


Рис. 2. Содержание NH_3 (%) в отходящей газовой смеси при $p = 300$ *ат* и $w = 30\ 000$ час$^{-1}$ (цифры на кривых — № образца)

В табл. 1 приведены выход аммиака при 400°, удельные поверхнос значения констант скорости и удельные константы скорости на разн катализаторах.

Таблица

Показатели работы различных катализаторов синтеза аммиака при 400° С *

№ образца	Содержание, % FeO	Al₂O₃	K₂O	% NH_3 при p = 300 *ат*, w = 30 000 час$^{-1}$, t = 400°C	k *ат* ^{0,5}/*час*	S, *м²/г*	$k_{уд}$ (*ат* 0, /*час м²*
15-55	25,16	0,20 (примесь)	—	0,2	0,38	0,5	0,3
16-55	22,12	0,28 (примесь)	1,96	1,8	31	0,7	22
1-55	24,56	2,16	0,27 (примесь)	3,1	90	6,1	7,4
2-55	43,24	4,16	0,07 (примесь)	4,3	180	15,1	6,0
3-55	37,00	10,2	0,04 (примесь)	4,8	220	17,1	6,5
4-55	23,00	3,85	2,14	16,2	3400	14,0	122
5-55	25,34	1,20	2,64	10,0	1080	2,7	200
6-55	31,17	8,84	1,49	9,5	960	17,0	28

* Вес 1 *мл* восстановленного катализатора равен 2 *г*.

Анализ образца 4-55 проведен более полно. Он содержал 0,08% SiO_2, 0,13% M 0,27% P_2O_5 и 0,15% SO_3. Эти примеси примерно в тех же количествах имелис во всех других образцах.

Расчеты константы скорости реакции проводились по приближенно уравнению М. И. Темкина [10]. При t = 400° и p = 300 *ат* это урав ние хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Обсуждение результатов

Удельная каталитическая активность катализаторов, промотиров ных окисью алюминия, была значительно выше, чем у непромотиров ного катализатора, восстановленного в одинаковых условиях, прич для катализаторов, содержащих 2, 4 и 10% Al_2O_3 значения $k_{уд}$ были бл кими по величине.

Наличие окиси калия в катализаторе, в условиях проведенных исп таний, во всех случаях приводило к еще большему увеличению уде ной активности.

Для дважды промотированных катализаторов увеличение процент го содержания окиси алюминия вело к развитию поверхности с одновр менным уменьшением удельной каталитической активности. Так, напр мер, катализатор 5-55, содержавший 2,6% K_2O и 1,2% Al_2O_3, имел повер ность примерно в шесть раз меньшую, а удельную активность пример в семь раз большую, чем катализатор 6-55, в состав которого входило 1,5 K_2O и 9% Al_2O_3; поэтому их общие активности были приблизительно р ны. Удельная активность образца, содержавшего 2% K_2O и 4% Al_2 была несколько ниже, чем у образца 5-55, но первый имел поверхнос значительно бóльшую, что обусловливало его более высокую общую а тивность. Таким образом полученные данные позволяют выяснить зна ние оптимального соотношения промоторов 2% K_2O и 4% Al_2O_3, ран найденное практически.

На основании полученных данных мы пришли к заключению, ч для создания катализатора с большой удельной активностью требует усложнение состава промоторов и в первую очередь дополнитель ведение окислов щелочно-земельных металлов. В литературе имеют

нные относительно применения в качестве промотора окиси кальция . Однако, как будет показано в следующей статье, добавка CaO ведет снижению поверхности катализатора. Следовательно, для подбора лее активного катализатора следует усложнить состав промоторов пу- правильного сочетания основных компонентов, повышающих удель- о активность, и структурообразующих промоторов, увеличивающих ерхность катализатора.

Из литературных данных [11] известно, что поверхность железных ка- изаторов уменьшается с повышением температуры восстановления и и перегреве восстановленного катализатора. Поэтому нами был прове- ряд опытов для выяснения влияния условий восстановления на удель- о каталитическую активность непромотированного и промотирован- о 2% K_2O катализаторов синтеза аммиака. Если катализатором син- а аммиака является только α-Fe, то согласно теории Г. К. Бореско- [12], удельная активность непромотированного железного катализа- а должна быть одинаковой для образцов, восстановленных при разных пературах.

С целью выяснения этого вопроса было проведено три опыта на трех- альной колонке. В каждом опыте в колонку загружалось одновре- нно по два невосстановленных образца катализатора: в один реакци- ый канал непромотированный (15-55), в другой — промотированный K_2O (16-55). Восстановление велось при $p = 100$ *ат*, $w = 30\,000$ час$^{-1}$ заканчивалось в первом опыте пятичасовой выдержкой при 400°, во ром опыте — при 450°, в третьем — при 500°.

После восстановления во всех случаях катализаторы испытывались температуре 400°, $p = 300$ *атм* и объемных скоростях 30 000 и 000 час$^{-1}$, затем катализаторы охлаждались в токе азотоводородной си и пассивировались азотом с содержанием 0,3% O_2. После этого бы- измерена общая поверхность катализаторов методом низкотемператур- адсорбции азота.

В табл. 2 приводятся поверхности образцов катализаторов, выход миака в указанных условиях, значения констант скорости реакции, считанных по упрощенному уравнению М. И. Темкина для малых зна- ий z [10] и значения удельной константы скорости реакции.

Таблица 2

№ образца	Конечная температура восстановления катализатора	% NH_3 при p=300 *ат*, w=30 000 час$^{-1}$, t=400°	k *ат* ^{0,5}/*час*	S, *м²/г*	k *ат*^{0,5}/*час·м²*
15-55, непромотированный	400°	0,9	8	1,0	4
	450°	0,45	2	0,72	1,5
	500°	0,16	0,24	0,5	0,24
16-55, однопромотированный (2% K_2O)	400°	3,4	120	0,8	75
	450°	3,5	115	0,75	77
	500°	2,5	63	0,9	35

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что удельная каталитиче- я активность для непромотированного железного катализатора резко ает с увеличением конечной температуры восстановления. На основа- этих данных можно сделать предположение, что в случае непромоти- анного железного катализатора, полученного восстановлением из слов, катализатором синтеза аммиака является не только железо, как в таком случае удельная каталитическая активность должна быть ичиной постоянной.

Можно предположить, что в случае восстановления при низких те пературах не происходит полного восстановления железа [13], и окисл железа являются в этом случае промоторами, увеличивающими удельну каталитическую активность железа. О повышенной активности недово становленных катализаторов имеются данные в литературе [14]. При в соких температурах происходит довосстановление катализатора, и а тивность его понижается.

Другое объяснение различной активности катализаторов, восстана ливаемых при разных температурах, может быть основано на явления псевдоморфизма [15], наблюдаемых при восстановлении непромотирова ного железного катализатора.

Удельная каталитическая активность катализатора, промотирова сого 2% K_2O, в тех же условиях оставалась почти постоянной и лишь н сколько уменьшалась в случае, когда восстановление было закончен при 500°.

Таким образом окись калия в условиях наших опытов не только п высила удельную каталитическую активность поверхности железно катализатора синтеза аммиака, но и способствовала ее стабилизаци

Весь комплекс проведенных исследований позволяет нам сдела предположение о сложном химическом составе активной части поверхн сти катализатора, которая, по-видимому, представляет собой тесный ко такт металлического железа с окислами железа, в случае непромотирова ного катализатора, и с соединениями промоторов друг с другом и с оки лами железа, в промотированных катализаторах.

Возможно, что в этих условиях щелочные и щелочно-земельные оки лы образуют в контакте с металлическим железом системы, сходные оксидными катодами. Известно также, что щелочные и щелочно-земел ные окислы способствуют десорбции аммиака с поверхности катализатор Все это в некоторой степени может объяснить высокую удельную акти ность катализаторов, содержащих окись калия.

Выводы

1. Сконструированы колонки высокого давления для одновременно испытания активности двух и четырех образцов катализатора синте аммиака в одинаковых условиях.

2. Исследована кинетика синтеза аммиака при давлении 300 *а* проточным методом на восьми образцах железного катализатора, в то числе на непромотированном и промотированных Al_2O_3 и K_2O.

3. Показано, что после испытания катализаторы, промотированны окисью алюминия, имеют значительно бо́льшую поверхность, чем непр мотированный катализатор.

4. Установлено, что удельная каталитическая активность зависи от исходного химического состава катализатора. Промотированные к тализаторы имеют более высокую удельную активность, чем непромот рованный, восстановленный в тех же условиях. Окись алюминия в мен шей степени, чем окись калия, повышает удельную активность.

5. Удельная каталитическая активность непромотированного кат лизатора в весьма большой степени зависит от температуры восстановл ния катализатора.

6. Полученные данные указывают на сложный химический сост каталитически-активной поверхности исследованных катализаторов позволяет наметить некоторые пути к повышению активности железны катализаторов синтеза аммиака.

Государственный институт
азотной промышленности

ЛИТЕРАТУРА

Wyckoff and Crittenden, J. Amer. Chem. Soc.,47, 2866, 1925.
A. Mittash, Kennecke. Z. Elektrochem., 38, 666, 1932.
R. Brill, Z. Elektrochem., 38, 669, 1932.
М. И. Темкин и С. Л. Киперман. Ж. физ. химии, 21, 927, 1947.
О. Ф. Щеглов, Г. К. Боресков и М. Г. Слинько, Докл. АН СССР, 105, 123, 1955.
Н. М. Морозов и М. Я. Каган, Ж. физ. химии, 12, 1, 1936.
S. Brunauer, R. H. Emmett, J. Amer. Chem. Soc., 7, 1732, 1940.
А. Нильсон, Сб. «Катализ. Исследование гетерогенных процессов», ИЛ, 1956, стр. 5.
Л. Д. Кузнецов и С. С. Лачинов, Хим. наука и пром-сть, 2, 269, 1957.
М. И. Темкин, Ж. физ. химии, 24, 1312, 1952; Хим. наука и пром-ст , 2, 219, 1957.
W. K. Hall, H. Tarn and B. B. Anderson, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553, 1950.
Г. К. Боресков, Сб. «Гетерогенный катализ в химической промышленности», Госхимиздат, 1955, стр. 5.
M. A. Mosesman, J. Amer. Chem. Soc., 73, 5635, 1951.
С. С. Лачинов, Ж. физ. химии, 14, 1260, 1940.
R. Westrik and P. Zwietering, Proc. Koninkl. nederl. akad wet., 56, 492, 1953.

ON THE EFFECT OF Al_2O_3 AND K_2O PROMOTERS ON THE ACTIVITY OF IRON CATALYST IN THE SYNTHESIS OF AMMONIA

L. D. Kuznetsov and *S. S. Lachinov* *(Moscow)*

Summary

The flow method was used in studying the kinetics of the synthesis of ammonia at 300 n. pressure on eight samples of iron catalyst, including the non-promoted and pro- ›ted Al_2O_3 and K_2O. On completing the tests, the surface areas of the catalysts were ;ermined. The specific catalytic activity depends upon the initial chemical composi- n of the catalyst. Promoted catalysts are distinguished by a higher specific catalytic :ivity as compared with a non-promoted catalyst reduced under similar conditions. uminum oxide gives a smaller increase in the specific activity then does potassium ide. The specific catalytic activity of a non-promoted catalyst depends on the tempera- e at which the catalyst was reduced. From the data obtained the chemical composi- ›n of the catalytically active portion of the surface of the catalyst studied appears to rather complicated. Also some ways for increasing the activity of iron catalysts in e synthesis of ammonia can be indicated.

ЭЛЕМЕНТАРНАЯ РЕАКЦИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АТОМОВ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛА

Л. И. Авраменко и Р. В. Колесникова

При изучении механизма образования воды и перекиси водорода п взаимодействии атомов H с молекулой O_2 мы столкнулись с факт наличия в зоне реакции атомов кислорода. Поскольку опыты проводят при низких давлениях (~2 *мм* рт. ст.) и температурах (до 250° С) и в у ловиях струи, известные, идущие в объеме реакции атома водорода с м лекулой кислорода:

$$H + O_2 \rightarrow OH + O \quad (1)$$

и

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M, \quad (2)$$

не могут быть ответственны за образование воды и перекиси, то, естес венно, возникает вопрос о механизме возникновения атомов кислород Энергия активации реакции (1) составляет 18 *ккал* [1], вследствие че она начинает играть роль при температурах выше 400° С. Масс-спектр скопические исследования Гудсона и Фонера [2] показали, что при да лении 1,7 *мм* рт. ст. радикал HO_2 в объеме отсутствует. Отсутствие заме ных количеств HO_2 при низких давлениях подтверждается также Га гером и Харвеем [3]. Поэтому некоторые авторы [2, 4] для объяснен образования воды и перекиси водорода привлекают участие поверхност например, предполагается образование на поверхности комплекса [HOOH который дает или перекись при охлаждении, или гидроксил, приводящ к образованию воды.

Экспериментальная часть

Опыты проводились на двух установках (рисунок), которые отличались друг друга тем, что поверхность реакционного сосуда одной из них была обработана пр дуктами из разряда в водороде и промыта фосфорной кислотой, а поверхность другой- продуктами из разряда в парах воды.

Атомы водорода выносились струей из зоны высоковольтного разряда в через сопло в реакционный сосуд. В реакционный сосуд через вводы могли подаватьс на разных расстояниях от сопла известные количества кислорода и других вещест Продукты реакции собирались в находящихся на разных расстояниях от сопла л вушках, охлаждаемых жидким азотом, затем подвергались анализу. Перекись вод рода определялась титрованием раствором $KMnO_4$ в кислой среде. Количества вод определялись взвешиванием.

Результаты опытов, полученных в сосуд промытом фосфорной кислотой. Для выяснения реа ций, протекающих в реакционном сосуде, при взаимодействии атома вод рода с молекулой кислорода, нами было проведено несколько сери опытов.

Другие авторы [2, 4], занимавшиеся изучением этой реакции, ра сматривали ее как простую радикальную реакцию, и не ставили вопрос о том, имеет ли место цепь в реакционном сосуде при взаимодействи атома H с молекулой O_2 в условиях низких давлений.

Нами были проведены специальные опыты, направленные на выя нение этого вопроса. Двумя методами были измерены концентрации ат

з водорода. Первый метод состоял в измерении атомов по разогреву атиновой проволоки от рекомбинации. Этот метод позволяет измерять :олютные концентрации атомов водорода. Второй метод — химиче- :ий: все извлекаемые атомы водорода связывались молекулами этилена ю максимальной концентрации продуктов реакции H с C_2H_4 определяли нцентрацию атомов водорода. Специальными опытами было показано,) при реакции с этиленом атомы водорода практически не возрожда- ся, т. е. цепь отсутствует. Второй метод дал концентрацию атомов не- ого выше, чем первый (на 30%). Сравнение концентрации атомов водо-

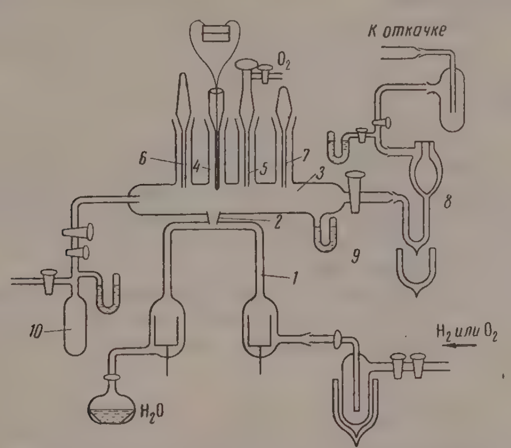


Рис. 1. Схема установки: *1* — разрядная трубка; *2* — сопло; *3* — реакционный сосуд; *4* — термопара; *5*, *6*, *7* — вводы для добавок O_2 или H_2O; *8* — съемная ловушка; *9* — манометр; *10* — калиброванная колба

да с концентрацией воды, обнаруживаемой в конце зоны реакции $H+O_2$, казало, что концентрация воды по меньшей мере в 4,5 раза больше кон- нтрации атомов водорода, т. е. на каждый извлекаемый атом H обра- ется не менее 4,5 молекулы воды. Последнее обстоятельство является идетельством того, что вода образуется цепным путем.

Подтверждением цепного образования воды служат также следующие ыты. Если этилен подать к месту смешения H с O_2, то образование ды сильно уменьшается (на порядок). Это показывает, что добавки эти- па прерывают цепь образования воды. В продуктах реакции в этом слу- е обнаруживаются углеводороды, которые образуются обычно от акции $H + C_2H_4$, а, кроме того, формальдегид. Однако, если этилен по- ть на расстоянии 12 *см* от места смешения H с O_2, то получается совсем ругой результат — образуются почти такие же количества воды, какие лучаются в отсутствие этилена, а, кроме того, получаются углеводороды формальдегид в количествах, близких к тем, какие получаются при по- че этилена к месту смешения H с O_2. Образование больших количеств леводородов в последнем случае показывает, что на расстоянии 12 *см* места смешения H с O_2, концентрация атомов H почти не уменьшилась, смотря на протекающую реакцию образования воды. Это свидетель- вует о возрождении атомов H в смеси $H + O_2 + H_2$, т. е. еще раз сви- тельствует о наличии цепи. Кроме того, этот опыт показывает, что да образуется в реакционном сосуде, а не в ловушке, так как добавле- е C_2H_4 на расстоянии 12 *см*, приводящее к обрыву цепи в данном месте суда, не помешало образованию значительных количеств воды.

В табл. 1 приведены опыты, показывающие роль холодной стен ловушки в образовании перекиси водорода.

Таблица 1

Состояние поверхности	Давление H_2 в *мм* рт.ст. в реакц. сосуде	Давление O_2 в *мм* рт. ст.	Расстояние ловушки, охлажд. жидким азотом, от места смешения H с O_2, *см*	Число молекул H_2O_2, накапливающ. в ловушке за 1 сек.
Обработана фосфорной кислотой	6	0,2	150	$0,04 \cdot 10^{16}$
То же	6	0,2	40	$7,5 \cdot 10^{16}$
» »	6	0,2	150	$0,08 \cdot 10^{16}$
Обработана прод. из разряда в H_2O	6	0,2	40	$0,11 \cdot 10^{16}$
То же	6	0,2	150	$0,12 \cdot 10^{16}$

Табл. 1 показывает, что в наших условиях основное количество пер киси водорода образуется на холодных стенках ловушки, посколь удаление холодной поверхности ловушки на расстояние 150 *см* от соп приводит к резкому уменьшению H_2O_2 в условиях поверхности, обр ботанной фосфорной кислотой.

В следующей серии опытов (табл. 2) изучалась зависимость скорос накопления воды и перекиси водорода от скорости подачи кислород Эти опыты, позволяющие рассчитать процент превращения кислоро

Таблица 2

Условия: 160° С; p_{H_2}=4,5 *мм*; *W*=400 *см/сек*. Расстояние ловушки, охлаждаемой жидким азотом, от сопла 40 *см*

Скорость подачи O_2, $\frac{\text{молек.}}{\text{сек.}} 10^{-18}$	Скорость накопления воды, $\frac{\text{молек.}}{\text{сек.}} 10^{-18}$	Скорость накопления H_2O_2, $\frac{\text{молек.}}{\text{сек.}} 10^{-18}$	% превращения O_2
0,427	0,72	0,067	100
0,627	—	0,12	—
0,7	1,04	0,18	100
1,15	2,2	0,2	110
1,48	2,32	0,16	89
2,16	3,18	0,089	78
7,26	4,86	0,01	33,5

в реакции, являются очень существенными для выяснения механизм образования перекиси водорода. Обращают на себя внимание два факт во-первых, неожиданно большие проценты превращения (что редко б вает даже в пламенах), и, во-вторых, максимальное образование перек си водорода имеет место при больших превращениях кислоты; с уменьш нием процента превращения кислорода уменьшается и образование пер киси.

Возникает вопрос о том, какие новые активные частицы образуют при взаимодействии атома водорода с молекулой кислорода. С этой цель в зону реакции вводился этилен. При этом в продуктах реакции обнар живались формальдегид и ацетальдегид.

В табл. 3 представлены результаты этих опытов. Продукты реакц анализировались на содержание только кислородсодержащих вещест Опыты показывают, что образование CH_2O при реакции $H + O_2 + C_2$ имеет место в реакционном сосуде, а не на холодной стенке, так как уд ление холодной стенки от места смешения не приводит к уменьшен продуктов.

Сравнение опытов 4 и 5 показывает, что за образование формальдег да ответственна реакция этилена с частицей, возникающей при реакц

Таблица 3

Условия: 22°C, w_a^* = 800 *см/сек.*

Состояние поверхности сосуда	Давление H_2, *мм* рт. ст.	Давление кислорода, *мм* рт. ст.	Расст. охлажд. ловушки от сопла, *см*	Скорость подачи этилена через *см*² $\frac{молек.}{сек.} \times 10^{-16}$	Место подачи этилена	Количество альдегидов, образов. $\frac{молек.}{сек.} \times 10^{-16}$	Главн. продукт из альдегидов
Обработана фосфорной кислотой	6,5	0,1	40	1,2	До сопла	2,6	CH_2O
То же	6,5	0,1	150	1,15	» »	2,2	CH_2O
» »	6	0,15	40	1,7	» »	4,5	CH_2O
» »	6	0,15	150	1,8	На расст. 12 *см*	5,3	CH_2O
» »	6	O_2 подается на расст. 12 *см* 0,15 *см*	150	1,75	До сопла	0,3	CH_3CHO (CH_2O— нет)
» »	6,5	0,15	40	1,8	На расст. 12 *см*	9,4	CH_2O CH_3CHO
Обработана продуктами из разряда в парах H_2O	7	0,15	40	3,3	До сопла	0,6	(—CH_2O нет)
То же	7	0,2	40	3,3	До сопла	0,8	То же

+ O_2. Такой вывод следует из того, что если смешать H с O_2 и на каком- расстоянии от места смешения подать этилен (опыт 4), то альдегиды разуются в больших количествах, если же атомы H смешать с этиленом ыт 5) и на каком-то расстоянии от места смешения подать кислород, количество альдегидов сильно падает, а формальдегид не образуется всем.

Следует отметить, что в этом же сосуде, обработанном атомами H и омытом фосфорной кислотой, при давлениях p_{H_2} = 6—7 *мм* рт. ст. p_{O_2} = 0,1—0,2 *мм* рт. ст. и температурах выше 160° C наблюдается ечение, хорошо заметное в темноте. Пламя не потухает при уменьше- и силы тока в разрядной трубке от 200 до 20 mA. Добавки ацетилена смеси H + O_2 на расстоянии 2 *см* от места смешения также приводили юявлению свечения, в то время как добавки ацетилена к атомному во- роду в отсутствии O_2 свечения не давали. Ацетилен относится к числу х веществ, которые легче всего [5] дают пламя с атомным кислородом. ин из авторов [6] использовал свечение с ацетиленом для доказатель- за наличия атомов кислорода в газе, откачиваемом из разряда в парах ды. Наличие атомов кислорода в струе, откачиваемой из разряда в па- х воды, было недавно подтверждено масс-спектроскопически [7]. Та- м образом появление свечения в зоне реакции H + O_2 при добавках аце- лена свидетельствует о наличии там атомов кислорода.

Результаты опытов, проведенных в сосуде, бработанном продуктами, образующимися ри разряде в парах воды. Результаты опытов, полу- нных с этим сосудом, отличны от результатов, полученных с первым судом. Из табл. 1 видно, что при тех же условиях, что и с первым со- дом, количество перекиси в ловушке значительно меньше. В соответ- вии с этим получается и значительно меньшее количество воды. Добав- этилена к смеси H + O_2 приводят также к другим результатам. этом сосуде получаются очень малые количества альдегидов, причем

формальдегид не обнаруживается. Надо отметить, что в этом сосуде н
чальная концентрация атомов водорода такая же, как в первом. Отск
можно сделать вывод, что незначительное образование воды и переки
водорода при реакции $H + O_2$ и отсутствие формальдегида с добавка
этилена связано с отсутствием какой-то реакции, которая приводит к
разованию этих продуктов.

Обсуждение результатов

Механизмы образования H_2O и H_2O_2 при реакции атомов H с O_2 т
но связаны между собой. Наши опыты показывают, что H_2O образует
цепным путем. Если учесть этот факт и то, что в ходе реакции образует
частица, которая с этиленом дает формальдегид, а с ацетиленом набл
дается свечение, то мы должны предположить такой акт взаимодейств
H с O_2, который приводит к образованию атомов кислорода. Нами по
зано ранее [8], что атомы кислорода с этиленом в качестве главного п
дукта дают CH_2O. Известно [5, 6], что именно атомы кислорода дают с
чение с C_2H_2. Поскольку объемная реакция $H + O_2 \rightarrow OH + O$ в услови
наших опытов не может играть сколько-нибудь заметную роль, мы п
ходим к выводу, что эта реакция протекает с участием поверхнос

$$H + O_2 + \text{стенка} \rightarrow OH + O + \text{стенка}.$$

Далее цепь развивается обычным путем:

$$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$$

$$O + H_2 \begin{cases} \nearrow H_2O \\ \searrow OH + H \end{cases}$$

Таким образом в реакционном сосуде идет цепь образования во
где один трудный элементарный акт проходит на поверхности. Поэто
и имеется столь резкая зависимость образования воды от состояния п
верхности.

Как уже было показано ранее, а также как видно из табл. 1, обра
вание H_2O_2 происходит в ловушке, охлаждаемой жидким азотом. Вс
ет вопрос о том, какая же реакция идет на холодной поверхности с об
зованием H_2O_2.

Большинство авторов считает, что в этом акте принимает участие
Наши опыты показывают, что O_2 не принимает участия в образова
H_2O_2. Образование H_2O_2 зависит от состояния поверхности реакци
ного сосуда (ранее это было также показано [9]), а, кроме того, от конц
трации молекул O_2. Определение процента превращения O_2 в реак
(табл. 2) показывает, что H_2O_2 в наибольших количествах получается в
опытах, где кислород еще до ловушки вступает почти полностью в ре
цию с образованием воды. Вода, как это следует из всех измерений,
разуется в реакционном сосуде. Ее образуется на порядок больше,
H_2O_2. Таким образом по крайней мере 90% O_2 вступает в реакцию, не
ходя до ловушки, а на холодных стенках ловушки при этом образую
наибольшие количества H_2O_2. Когда же кислород расходуется не п
ностью и действительно уже попадает в ловушку, тогда количество H
резко падает. Этот факт свидетельствует о том, что в образовании H
на холодных стенках ловушки сам молекулярный кислород не приним
участия, более того, его присутствие уничтожает ту частицу, которая
холодной стенке принимает участие в образовании H_2O_2. Увеличе
концентрации O_2 приводит к тому, что все меньше этих частиц дохо
до холодной стенки. Учитывая влияние поверхности на эту реакцию
также тот факт, что большие концентрации O_2 приводят к уменьшен

O_2, мы приходим к выводу, что за образование H_2O_2 ответственна ре-ция:

$$O + H_2O + \text{хол. поверхн.} \rightarrow H_2O_2 + \text{хол. поверхн.}$$

Ранее [9] нами было показано, что именно на холодной поверхности ет реакция образования H_2O_2 из атомов O и H_2O.

Поскольку образование атомов O зависит от состояния поверхности, столько и образование H_2O_2 зависит от поверхности. Уменьшение вы-да H_2O_2 при больших концентрациях O_2 объясняется увеличением ги-ли атомов O за счет реакции:

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M,$$

$$O + O_3 \rightarrow 2O_2,$$

·юда получается такое резкое уменьшение выхода H_2O_2 при увеличе-и концентрации O_2. Опыты, проведенные во втором сосуде, где поверх-ть обработана продуктами из разряда в парах H_2O, показывают, что цепного образования воды, вместе с тем не образуются ни CH_2O при бавках этилена, ни перекись в соответствующих количествах. Значит, я того чтобы осуществлялась реакция:

$$H + O_2 + \text{стенка} \rightarrow OH + O + \text{стенка},$$

обходима определенная обработка поверхности.

Можно было предположить, что H_2O_2 образуется при реакции двух I на холодной поверхности. Но опыты Гудсона и Фонера [2] показы-ют, что в том случае, когда обнаруживается OH, перекиси водорода получается. Кроме того, если бы H_2O_2 образовывалась из двух OH, не было бы никаких причин для уменьшения H_2O_2 с ростом O_2 при ус-вии, что общее давление почти не менялось. Так что для образования O_2 имеется только один путь, возможность которого доказана прямы-опытами, это путь

$$O + H_2O + \text{хол. поверхн.} \rightarrow H_2O_2 + \text{хол. поверхн.}$$

В заключение авторы выражают глубокую благодарность акад. Н. Семенову за дискуссию и ценные советы.

Выводы

1. Обнаружена элементарная реакция образования атомов кислорода обработанной поверхности стекла, при взаимодействии атомов H с лекулой кислорода при низких давлениях (5 *мм* рт. ст.) и низких тем-ратурах (до 200° C).

2. Показано, что на поверхности, охлаждаемой жидким азотом, имеет сто реакция:

$$O + H_2O + \text{хол. поверхн.} \rightarrow H_2O_2 + \text{хол. поверхн.},$$

иводящая к образованию перекиси водорода.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

ЛИТЕРАТУРА

В. В. Воеводский, А. Б. Налбандян, Механизм окисления и горе-ния водорода, Изд-во АН СССР, 1949.
S. N. Foner, R. L. Hudson, J. Chem. Phys., 23, 1974, 1955.
P. A. Ciguere, K. B. Harvey, J. Chem. Phys., 25, 373, 1956.
E. J. Badin, J. Amer. Chem. Soc., 70, 3651, 1948.
P. Harteck, V. Kopsch, Z. phys. Chem., 12, 327, 1931.

6. Л. И. Авраменко, Ж. физ. химии, 23, 790, 1949.
7. Г. К. Лавровская, В. Е. Скурат, Д. Г. Танцырев
В. Л. Тальрозе, Докл. АН СССР, 117, 64, 1957.
8. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесников, Ж. физ. химии, 30, 58
1956.
9. Л. И. Авраменко и Р. В. Колесников, Ж. физ. химии, 30, 763 ,19

FORMATION OF OXYGEN ATOMS ON THE SURFACE OF GLASS

L. I. Avramenko and *R. V. Kolesnikova (Moscow)*

Summary

An elementary reaction in which oxygen atoms are formed on a treated glass surf owing to the interaction of H atoms with the oxygen molecule at low pressures (5mm H and low temperatures (to 200° C) has been discovered.

It is shown that on a surface cooled by liquid nitrogen the following reaction occu

$$O + H_2O + \text{cool surface} \rightarrow H_2O_2 + \text{cool surface},$$

with the result that hydrogen peroxide is produced.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКИСИ КАЛЬЦИЯ

О. В. Крылов и Е. А. Фокина

Значительная часть материала по каталитическим свойствам окиси ьция опубликована в [1]. Поэтому в настоящей статье публикуются ько сведения, не вошедшие в указанную статью.

Окись кальция получалась дегидратацией $Ca(OH)_2$ при 600° в вакууме эм же сосуде, в котором изучалась каталитическая реакция. Поверхть CaO по адсорбции *н*-гептана — 48,5 *м²/г*.

Разложение изопропилового спирта. Разлоние изопропилового спирта в адсорбированном слое проводилось по одике, описанной ранее [2]. Адсорбции водорода на CaO в условиях ıта не обнаружено (во всяком случае она меньше 0,1% заполнения ерхности), поэтому кинетику дегидрирования спирта можно было изять по приросту давления продуктов реакции с вымораживанием цким воздухом. Дополнительный анализ на H_2 проводился пропускам его через палладиевый капилляр.

На рис. 1 приведены кривые разложения изопропилового спирта при ораживании продуктов реакции твердым *н*-пропиловым спиртом 16°); в газе остается в основном H_2 и продукт дегидратации — проен. Содержание водорода в этой смеси составляло при 100° — 64,3%, . 150° — 74,6%, при 180° — 78,8÷80,7%, при 200° — 84,0÷86,3%.

Расчет по стандартным таблицам [3] равновесия диссоциации гидроси кальция:

$$Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O,$$

азал возможность гидратации CaO при низких температурах 50— за счет воды, образующейся при разложении (дегидратации) изопроового спирта, в соответствии с уравнением

$$\lg p_{H_2O} = -\frac{5704}{T} + 7{,}956 + F(T),$$

300° $p_{H_2O} = 6{,}05$ *мм* рт. ст., при 200° — 0,055 *мм* рт. ст. и при 100° — $\cdot 10^{-5}$ *мм* рт. ст. На рис. 2 показана кинетика поглощения воды окисью ьция при начальном давлении 0,1 *мм* рт. ст. в этих условиях. При 200° ющенная вода в основном удаляется при откачке. Следует учесть, равновесие на поверхности может не совпадать с объемным.

Энергия активации дегидрирования изменяется при низких темпераах (100—150°) в зависимости от заполнения в пределах 21— *ккал/моль*; при 180—200° — 32—36 *ккал/моль* (значения весьма прииженные в связи с непостоянством активности CaO). Возможно, что эти енения энергии активации («неоднородность») связаны с протеканием ложения на гидратированной поверхности при низких температурах чистой CaO при высоких. В пользу высказанного предположения гоит и «активация», увеличение скорости дегидрирования CaO при низ температурах. Величины E значительно превышают E дегидрирования C_3H_7OH (12—16 *ккал/моль*), обнаруженную нами ранее при провеи реакции на CaO и $Ca(OH)_2$ в струевых условиях, что, вероятно,

обусловлено добавлением при разложении в слое Q адсорбции к E деги-
рирования.

Дегидрирование этана. Этан над окисью кальция при давлении 0,4 *мм* рт. ст. не испытывал никаких изменений вплоть до 60

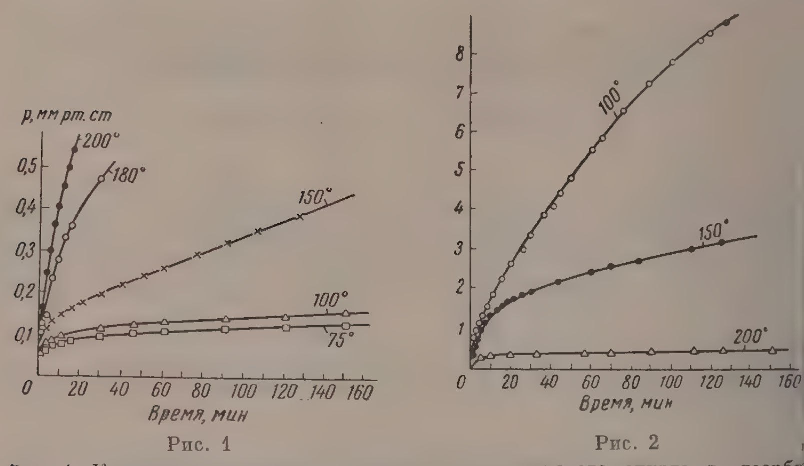


Рис. 1 Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые разложения изопропилового спирта в адсорбированном слое на CaO при 75—200°

Рис. 2. Кинетика поглощения воды окисью кальция при начальном давлении водяного пара 0,1 *мм* рт. ст. в координатах время—*ммоль/г*

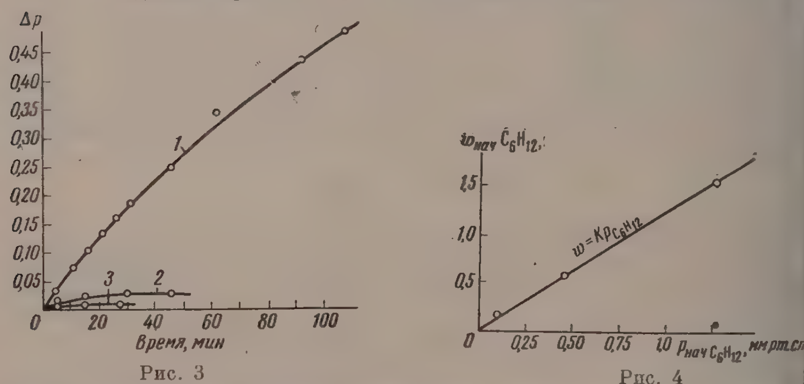


Рис. 3 Рис. 4

Рис. 3. Кинетические кривые дегидрирования циклогексана на CaO при 40(и разных начальных давлениях: *1* — p=1,25 *мм* рт. ст.; *2*—p=0,5 *мм* рт. ст *3* — p = 0,1 *мм* рт. ст.

Рис. 4. Зависимость начальной скорости дегидрирования циклогексана на CaO при 400° от давления циклогексана (*мл/мин*)

При 600° и выше наблюдалось очень медленное увеличение давле В продуктах реакции обнаружено немного водорода.

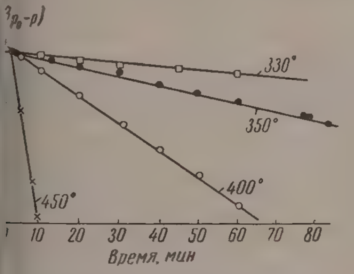
Дегидрирование циклогексана. Дегидриров циклогексана изучалось в статистических условиях по изменению лення в объеме над катализатором. Циклогексан (n_D^{20} = 1,427) был безно представлен нам Г. В. Исагулянцем, которому мы выражаем при тельность.

На рис. 3 приведены кинетические кривые разложения C_6H_{12} при и различных начальных давлениях. Рис. 4 показывает, что зависим начальной скорости реакции от давления циклогексана линейная.

При низких заполнениях адсорбция компонентов не препятствует кции, и кинетика ее подчиняется первому порядку. Как видно из . 5, соотношение $w = kP_{C_6H_{12}}$ и в ходе реакции удовлетворительно людается.

Неконденсирующаяся в жидком воздухе фракция пропусканием че- Pd-капилляр идентифицирована как водород. Состав органических дуктов реакции специально не исследовался. Количество их меньше, следует по стехиометрии образования бензола из циклогексана.

Энергия активации дегидрирования при 300—450° равна 30,5 *ккал/моль*, близко к значениям, найденным А. А. Баландиным и И. И. Брусо- [4] и М. Я. Каганом и Р. М. Флидом [5] для дегидрирования цикло- сана на Cr_2O_3. На окисных ката- аторах, в частности, возможно об- ование циклоолефинов и продук- крекинга. А. А. Баландин для



5. Кинетические кривые дегид- вания циклогексана на CaO в координатах $\lg(3p_0 - p) - t$

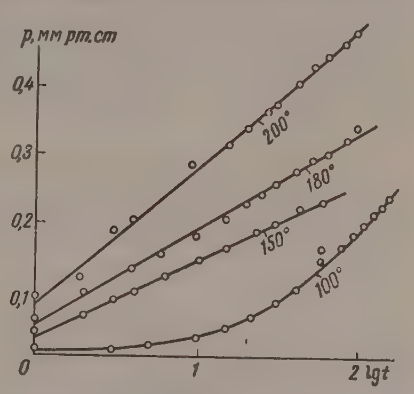


Рис. 6. Кинетические кривые разложения гидразина на CaO в координатах $p - \lg t$

ложения C_6H_{12} на окислах принимает так называемый «дублетный» анизм, т. е. двухточечную адсорбцию, в отличие от шеститочечной на аллах.

Разложение гидразина. Разложение гидразина пред- вляет собой интересный пример реакции, протекающей по разным равлениям. Исследования, посвященные катализу разложения N_2H_4 их пор, однако, малочисленны [6]. Известно, что в растворах сильных очей N_2H_4 разлагается по суммарному уравнению:

$$(3 + x)\, N_2H_4 \rightarrow 2NH_3 + (2 + x)\, N_2 + (3 + 2x)\, H_2.$$

На металлах (Pt, Pd) по литературным данным [5] и на полупроводни- (Ge, GaAs и др.), по нашим данным [6], N_2H_4 разлагается с образова- м только аммиака и азота по уравнению:

$$3N_2H_4 \rightarrow 4NH_3 + N_2.$$

На окиси кальция разложение гидразина было изучено в адсорбиро- ном слое. Для этого перед опытом на CaO адсорбировалось определен- количество гидразина (0,07—0,10 *ммоль/г*). Гидразин содержал око- 1% H_2O. Продукты разложения откачивались в специальный объем, измерялось их давление.

На рис. 6 изображены кинетические кривые разложения гидразина оординатах $p - \lg t$. Прямолинейная зависимость наблюдается при пературах 150—200° и не наблюдается при 50—100°. Возможно, что ный вид кинетических кривых разложения N_2H_4 на CaO при высоких изких температурах вызван гидратацией поверхности CaO при низ- температурах водой, которая была примесью к исходному гидразину.

Разложение гидразина на CaO протекает с образованием преимуще венно азота и водорода, т. е. по такому же уравнению, как и в раствор крепких щелочей, и отличается от разложения на металлах и полупров никах, на которых не образуется водорода. Преимущественное напр ление:

$$N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2H_2$$

Таким образом проведенное исследование показывает возможнос проведения на CaO трех реакций отщепления водорода.

Кроме изучения каталитических свойств окиси кальция, были исс дованы также адсорбционные свойства щелочной поверхности ок кальция по адсорбции *n*-крезола и фенола, меченых C^{14}, дифференциа но-изотопным методом. Данные по адсорбции *n*-крезола сообщались нее [7]. Данные по адсорбции фенола, имевшего удельную радио тивность 258 *имп/мин.мг*, показали, что с точностью до 2—3% от зап нения поверхность CaO однородна по отношению к адсорбции слабой к лоты.

Выводы

1. На поверхности окиси кальция изучены три реакции: разложе изопропилового спирта, разложение гидразина и дегидрирование цик гексана.

2. Обнаружено, что изопропиловый спирт разлагается при 100° и вы в направлении дегидрирования с образованием водорода и ацетона. В п дуктах разложения гидразина обнаружены при 50—200° водород азот, в продуктах дегидрирования циклогексана — водород.

Академия наук СССР
Институт физической химии
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Докл. АН СССР, **120**, 333, 1958.
2. О. В. Крылов, С. З. Рогинский и Е. А. Фокина, Изв. АН СС Отд. хим. н., № 6, 668, 1956.
3. F. D. Rossini. Selected values of chemical thermodinamic properties, Washi ton, 1952.
4. А. А. Баландин, И. И. Брусов, Ж. общ. химии, **7**, 18, 1937.
5. М. Я. Каган, Р. М. Флид, Ж. общ. химии, **20**, 503, 1946.
6. Л. Одрит, О. Огг, Химия гидразина, ИИЛ, М., 1954.
7. О. В. Крылов и Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа, Из АН СССР, **9**, 304, 957.

INVESTIGATION OF SOME CATALYTIC REACTIONS ON THE SURFACE OF CALCIUM OXIDE

O. V. Krylov **and** ***E. A. Fokina*** *(Moscow)*

Summary

Three reactions have been obtained on the surface of calcium oxide, viz., decom sition of isopropyl alcohol, decomposition of hydrazine, and dehydrogenation of cy hexane.

As has been discovered, isopropyl alcohol is decomposed at 100° and more in direction of dehydrogenation to form hydrogen and acetone. Among the products of h razine decomposition at 50 to 200° hydrogen and nitrogen were found, and hydrogen among the products of cyclohexane dehydrogenation.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРОВ ВОДЫ НА АКТИВНОСТЬ И СТРУКТУРУ СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА

В. Д. Крылов, Л. Х. Фрейдлин и И. Ф. Жукова

Ранее [1] было установлено, что термическая обработка скелетного
келя при температурах ниже 400° не изменяет его активности. В связи
тим было предположено, что физическая структура катализатора, не-
отря на достаточно высокую температуру отжига, не претерпевает зна-
гельных изменений.

В работе [2] было показано, что скелетный никель состоит из высоко-
персных кристаллических блоков, в которых отсутствуют искажения
исталлической решетки, приводящие к размытию линий рентгенограмм.
йдено также, что размеры кристаллических блоков скелетного никеля
испытывали значительных изменений при термообработке последнего
лоть до 570°.

При обработке парами воды под давлением, даже при более низких
иператутах 200—300°, активность скелетного никелевого катализатора
зко снижалась. Обработка закиси никеля парами воды под давлением
иводит к снижению каталитической активности никеля, полученного
сстановлением этой закиси. Высказано предположение, что низкая ак-
вность этого катализатора связана с рекристаллизацией как самой за-
си, так и никеля, полученного из нее восстановлением [3]. Ввиду это-
представлялось интересным исследовать тонкую кристаллическую
руктуру и каталитическую активность скелетного никеля, обработан-
го парами воды под давлением. Одновременно изучалась также струк-
ра и активность никеля, восстановленного из его закиси, и структура
иой закиси.

Экспериментальная часть

Исследование тонкой кристаллической структуры образцов проводи-
сь методом гармонического анализа интерференционных линий рент-
юграмм и по интегральным полуширинам линий. Первый метод приме-
ися для установления наличия искажений в кристаллических блоках
4, 5], второй — для подсчета величины неискаженных блоков, причем
том случае съемка образцов производилась на рентгеновском дифрак-
иетре УРС-50И. Применяемое излучение Cu монохроматизировалось
и помощи плоской пластинки из NaCl, регистрировалась линия (111).
итегральная полуширина линий определялась делением площади (за-
рялась планиметром), заключенной между кривой интенсивности и
ном, па высоту кривой. Размер блоков определялся по формуле Селякова-
еррера $D = \lambda/\beta \cos\theta$, где λ — длина волны рентгеновского излучения;
— интегральная полуширина линии в угловой мере; θ — вульф-брег-
ский угол.

Исследование показало, что размытие линий рентгенограммы образ-
в скелетного никеля происходит лишь за счет малой величины кри-
аллических блоков. В отличие от скелетного никеля, кристаллические
оки закиси никеля оказались подверженными искажениям.

Исследование каталитической активност и структуры никеля, приготовленного во становлением закиси никеля, обработанно парами воды. Закись никеля, полученная окислением скелетно никеля в струе воздуха в стеклянной трубке при 400°, обрабатывала в автоклаве парами воды под давлением при температурах 250, 215, 20 180 и 150°. Обработанная таким образом закись никеля восстанавливала водородом при 350° в течение 2 час., после чего определялась активност восстановленного катализатора по скорости гидрирования 0,25 *г* вини фенилового эфира в среде 96% этилового спирта при 20°.

В таблице приведены условия обработки закиси никеля парами вод

Влияние обработки закиси никеля парами воды на активность никел полученного восстановлением этой закиси водородом в течение 2 ча при 350° показано на кривых рис. 1, на которых по оси абсцисс отложено время, а по оси ординат—скорость поглощения водорода в *мл/мин*. Катализатор, полученный из закиси никеля, обработанной парами воды при 250°, был совершенно неактивен. Активность катализатора, приготовленного из закиси никеля, обработанной в более мягких условиях (при 200° и 20 *атм* или же при 215° и 25 *атм* давления), составляла со ветственно 50 и 25% первоначальной (рис. 1, кривые *4*, *5*). Обработка з киси парами воды при 180 и 150° не оказывала влияния на активность к тализатора (рис. 1, кривые *2*, *3*). Кривая *1* — активность катализат ра, полученного восстановлением закиси, не подвергавшейся обработ парами воды.

Температура, °С	Продолжительность, часы	Давление пар воды, *атм*
250	2	30
215	2	25
200	2	20
180	2	12
150	2	6

Структура восстановленного никеля, как и самой закиси никеля, из чалась рентгенографически описанным ранее методом [2]. Данные рен геновского анализа показали, ч искажения в кристаллических бл ках восстановленного никеля отсу ствуют, а размеры блоков не зав сят от условий обработки заки никеля парами воды. Величина эт блоков оказалась одинаковой д всех образцов никеля и равной пр мерно 220 Å. В кристаллических бл ках закиси никеля, в отличие блоков восстановленного никел были обнаружены значительные и кажения. Величина блоков заки никеля и искажения в них оказали также не зависимыми от услов обработки закиси парами воды.

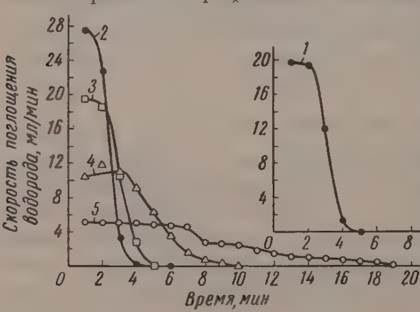


Рис. 1. Активность образцов скелетного никеля (1-ая серия опытов). *1* — после окисления и последующего восстановления; *2* — приготовленного восстановлением закиси никеля, обработанной парами воды при 150°; *3* — из закиси, обработанной парами воды при 180°; *4* — из закиси, обработанной парами воды при 200°; *5*— из закиси, обработанной парами воды при 215°

Эти данные показывают, что н обратимое снижение активности кат лизатора, приготовленного из зак си никеля после ее переработки п рами воды, происходит не вследс вие роста кристаллических блоко По-видимому, основной причиной падения активности никеля являе ся агрегация блоков, что приводит к уменьшению активной повер ности катализатора.

Исследование влияния паров воды и азота в активность и структуру скелетного никелевого кат

затора. Скелетный никелевый катализатор обрабатывался парами ы в автоклаве в течение 2 час. при температурах 250; 200 и 150° и дав- иях соответственно 46, 27 и 6 *атм*, после чего он восстанавливался оке водорода при 350° в течение 2 час., и испытывалась его актив- ть, как описано выше. После обработки парами воды при 250° катализатор ностью дезактивировался. После обработки парами воды при 150 и ° активность катализатора резко снизилась. Активность образца, аботанного парами воды при 200° (рис. 2, кривая *2*), после восстановле- водородом не изменилась (кривая *3*), а образца, обработанного при

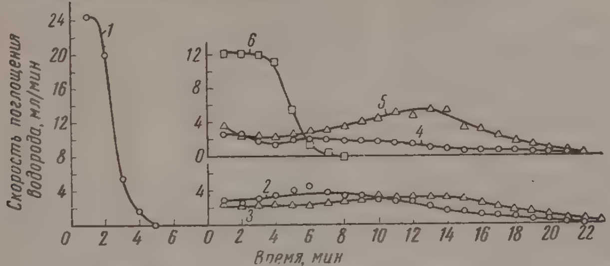


Рис. 2. Активность образцов скелетного никеля (II-ая серия опытов). *1* — для исходного образца; *2* — после обработки парами воды при 200°; *3* — после обработки при 200° и восстановлении; *4* — после обработки парами воды при 150°; *5* — после обработки при 150° и восстановления; *6* — после обработки смесью паров воды и углекислоты и последующего восстановления

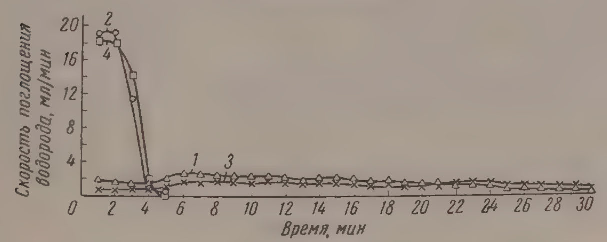


Рис. 3. Активность образцов скелетного никеля (III-я серия опытов). *1* — после обработки азотом при 23 *атм.*; *2*— после обработки водородом при 350°; *3* — после обработки азотом при 50 *атм*; *4* — после обработки водородом при 350 *атм*

° (кривая *4*), после восстановления несколько повысилась (кривая *5*). нтгенограммы образцов скелетного никеля, обработанных подобным разом, указывают на сильный рост их кристаллических блоков вплоть их частичной рекристаллизации. Сам по себе интересный факт рекри- ллизации, никеля при обработке его парами воды при сравнительно низ- й температуре (150°) указывает на значительную роль в этом случае ктора давления. Роль этого фактора видна хотя бы из того, что ске- ный никель, обработанный парами воды при атмосферном давлении и пературах до 200°, не снижает своей активности [3].

При обработке катализатора смесью углекислого газа и паров воды налогичных условиях роста блоков не наблюдалось, активность ката- затора резко снизилась, но после обработки водородом в значительной пени восстановилась (рис. 2, кривая *6*). Кривая *1* характеризует ак- вность исходного никелевого катализатора.

Далее выяснялось влияние азота в отсутствие воды на активность и руктуру скелетного никеля. При обработке последнего азотом под дав- нием также наблюдалось заметное увеличение размеров блоков, однако, ачительно менее интенсивное, чем при обработке парами воды. Так,

при обработке скелетного никеля азотом при давлениях в 23 и 50 *а* размер блоков увеличился с 130 до 210 и 260 Å соответственно.

Как видно из приведенных данных, размеры блоков скелетного н келя прямо зависят от давления азота в процессе обработки. При восс новлении указанных образцов в течение 2 час. водородом при 350° наб дался дальнейший рост блоков до 305 Å. После обработки азотом при и 50 *атм* активность скелетного никеля резко снизилась, примерно в раз (рис. 3 кривые *1* и *3*). Однако после обработки водородом в течен 2 час. при 350° активность катализатора почти полностью восстановил (кривые *2* и *4*). Повышение активности катализатора после его обрабо водородом можно объяснить удалением сорбированного азота, а так донасыщением катализатора водородом.

С целью выяснения роли сорбированного водорода в процессе деза тивирования никеля при его обработке парами воды был проведен а логичный опыт со скелетным никелем, предварительно обезводороженн при помощи бензохинона. Полученный результат указывает на больш роль сорбированного водорода в процессах изменения структуры и тивности скелетного никеля. Так, обработка обезводороженного ката затора парами воды привела лишь к незначительному по сравнению с обезводороженным катализатором росту блоков (200 Å). После обрабо катализатора водородом наблюдался дальнейший небольшой рост блок но активность катализатора полностью восстанавливалась. Обрабо обезводороженного катализатора азотом в течение 2 час. при 210° и 38 *а* давления не изменила размеры его блоков и активности, которые остал неизменными также и после обработки катализатора водородом при 3 в течение 2 час. Таким образом пары воды оказывают влияние на стру туру и активность только необезводороженного никелевого катализатор Только при наличии водорода в скелетном никелевом катализаторе де ствие паров воды является эффективным.

Можно предположить, что под давлением в присутствии паров во сорбированный в катализаторе водород частично протонизируется, что наличие кислой среды на границах блоков благоприятствует их кристаллизации. Однако, возможно также, что адсорбируясь на нике бензохинон предохраняет его от контакта с водой.

Выводы

1. Установлено, что каталитическая активность никеля, приготовл ного восстановлением закиси никеля, обработанной парами воды п давлением, изменяется в зависимости от условий обработки. Кристал ческая структура закиси никеля и восстановленного из нее никеля в пр цессе подобной обработки не изменяется. Причиной снижения активнос катализатора в этом случае является, по-видимому, не рекристаллизац его блоков, а их агрегация.

2. Показано, что обработка скелетного никелевого катализатора па ми воды под давлением приводит к значительному росту его кристалл ческих блоков и к необратимой дезактивации катализатора.

3. При обработке катализатора смесью паров воды и углекислого га рекристаллизация кристаллических блоков не наблюдается, и после работки водородом активность катализатора в значительной степени в станавливается.

4. Обработка скелетного никелевого катализатора азотом под дав нием слабее увеличивает размеры блоков катализатора, и активность после обработки водородом полностью восстанавливается.

Академия наук СССР
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского

ЛИТЕРАТУРА

Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1111, 1953.
В. Д. Крылов, Л. Х. Фрейдлин и К. Г. Руднева, Изв. АН СССР, Отд. хим. н. № 5, 546, 1957.
Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, Н. В. Борунова и А. Е. Агрономов. Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 8, 913, 1956.
A. Stackes. Proc. Phys. Soc. **56**, 174, 1949.
B. Warren, B. Averbach. J. Appl. Phys., **21**, 595, 1953; **23**, 467, 1059, 1952.

INVESTIGATION OF THE EFFECT OF STEAM ON THE ACTIVITY AND STRUCTURE OF SKELETED NICKEL CATALYST

***V. D. Krylov*, *L. Kh. Freĭdlin* and *I. F. Zhukova* (*Moscow*)**

Summary

It has been established that the catalytic activity of nickel prepared by reduction nickelous oxide treated with steam at high pressure may vary depending on the con- ions of treatment. The crystal structure of the nickelous oxide and of kel obtained by its reduction remain invariable in the course of such treatment. e reason for the reduction of the catalyst activity in this case seems to lie in the gregation of crystal blocks rather than in recrystallization.

As is shown, the treatment of the skeleton nickel catalyst with steam under high essure results in a considerable growth of its crystal blocks and brings out an inver- le desactivation of the catalyst.

When the catalyst is treated with a mixture of steam and carbon dioxide no re- stallization of crystal blocks will be observed, and after hydrogen treatment the catalyst ivity is substantially restored.

The nitrogen treatment of the skeleton nickel catalyst at high pressure gives a weaker owth of the crystal blocks and after treatment with hydrogen the catalyst activity is lly restored.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Т. XXXIII 1959 №

ИЗУЧЕНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ МЕТОДОМ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

И. А. Мясников

Метод исследования электропроводности полупроводниковых конта тов во время хемосорбции или каталитической реакции позволяет набл дать при определенных условиях образование и исчезновение на п верхности полупроводниковых сорбентов промежуточных продукт гетерогенной реакции в виде хемосорбированных атомов и радик лов.

Проведенное нами исследование электропроводности электронных п лупроводников типа ZnO и TiO_2 в атмосфере газов и паров в широком и тервале температур показало, что в ряде случаев хемосорбция сопровож дается изменением электропроводности лишь выше некоторой темпер туры. Так, например, по данным Тэйлора [1], хемосорбция водорода н окиси цинка наблюдается при достаточно низких температурах, а именн —80° и ниже, это — так называемая низкотемпературная хемосорбци В то же время заметное изменение проводимости адсорбента, вызванн хемосорбцией водорода, имеет место лишь при температурах свыше 7 80°.

С точки зрения современной теории хемосорбции и катализа на оки ных адсорбентах [2] хемосорбированная молекула водорода распадает на атомы, которые удерживаются на поверхности либо без участия св бодных электронов или дырок решетки, либо с их участием. Хемосорбци частиц на полупроводнике влечет за собой заряжение его поверхнос и изменение проводимости только в том случае, согласно этой теории, ко да имеет место «прочная» связь, т. е. когда в образовании связи участву свободные электроны или дырки. Следовательно, низкотемпературн хемосорбция водорода, протекающая без заметного изменения пр водимости, связана, с этой точки зрения, с образованием «слабой» свя с поверхностью.

Однако совсем иная картина имеет место в случае хемосорбции атома ного водорода. Атомы водорода, попадая на поверхность полупроводник как показывают наши опыты [3], практически полностью ионизируют с малой энергией активации (около 2 *ккал*). Изменение электропроводн сти в случае хемосорбции атомов H имеет место вплоть до —190°.

Хемосорбция атомов водорода на электронных полупроводниках пр водит к резкому обратимому увеличению их проводимости. В решет увеличивается концентрация свободных электронов, вследствие иониз ции хемосорбированных атомов H, что сопровождается, естествен увеличением проводимости полупроводника.

Полученные экспериментальные данные позволяют предполагат что отсутствие влияния низкотемпературной хемосорбции водорода электропроводность полупроводников связана не с тем, что атомы H н ходятся в состоянии слабой связи с поверхностью, а с тем, что в этих у ловиях не имеет места диссоциация хемосорбированных молекул водоро

атомы. Хемосорбированная молекула водорода может удерживаться поверхности, например, вследствие образования донорно-акцепторной язи, в которой донором пары электронов может быть молекула водорода, акцептором Zn^{+} или катион посторонних атомов. Н. Д. Соколовым [4] ло высказано предположение о возможности образования такого рода язи с процессом хемосорбции.

При повышении температуры имеет место, по-видимому, заметная диссоциация водорода на атомы, которые, согласно полученным нами результатам, легко ионизируются. Однако степень диссоциации водорода при иеренной температуре остается все же небольшой.

В случае хемосорбции углеводородов мы имеем близкую картину. Изнение электропроводности полупроводников при хемосорбции молекул леводородов крайне мало, по сравнению с тем, что имеет место, как позывает опыт в случае хемосорбции соответствующих радикалов. Это язано, по-видимому, с тем, что лишь малая часть молекул на поверхсти распадается с образованием промежуточных поверхностных радилов. Следовательно, подавляющая часть хемосорбированных молекул распадается на части, а образует с поверхностью нестабильные соединия, в которых большую роль могут играть донорно-акцепторные язи. Последнее, однако, нуждается в экспериментальном доказательве. При таком типе хемосорбции роль свободных электронов и дырок айне мала.

По-видимому, хемосорбция — сложный химический процесс и для разчных полупроводников в различных условиях может быть связан не свободными носителями тока, а с самыми различными центрами криалла (катионами, анионами, примесными атомами). В общем случае ои заданных условиях между адсорбентом и адсорбатом имеет место равовесие

$$(M_2)_g \rightleftarrows (M_2)_s \begin{array}{l} \nearrow\!\!\swarrow \; 2\,(M)_s \rightleftarrows 2\,(M)'_s + 2n^0 \\ \searrow\!\!\nwarrow \; (M_2)'_s + n_0. \end{array}$$

ежду хемосорбированными молекулами, атомами, ионами и свободны носителями тока.

Если хемосорбция того или иного сорта молекул на том или ином сорбенте в силу их химических и физических свойств не сопровождася заметным изменением концентрации свободных носителей тока, то тественно, что в этом случае электронный и дырочный газ лишь в слай степени может влиять на величину хемосорбции.

При внесении посторонних примесных атомов в полупроводник его хеэсорбционная емкость и каталитическая активность могут меняться, зависимо от того, как будет изменяться концентрация электронного ли дырочного газа, если эти атомы в решетке сами становятся центрами эмосорбции. С этим может быть связано в ряде случаев наблюдаемое на ыте несоответствие (с точки зрения электронных представлений в катаизе) между изменением величины хемосорбции и электропроводности ри внесении в адсорбент посторонних примесных атомов.

В заключение приведем несколько экспериментальных результатов по эмосорбции атомов и радикалов.

На рис. 1 показано изменение проводимости пленки ZnO в водороде и зоте (давление газов 1 *атм*) при облучении на γ-источнике при различых температурах опыта. По мере увеличения температуры прирост проодимости пленки ZnO за счет хемосорбции H-атомов падает. Этот эфект, по-видимому, связан с тем, что при повышении температуры концентрация хемосорбированных атомов уменьшается вследствие увеличения скорости их рекомбинации.

На рис. 2 показано изменение стационарного значения проводим сти ZnO в водороде (давление газа 0,7 *мм* рт. ст.) при различных конц трациях атомов водорода, которые генерировались в потоке молекулярн го водорода при помощи маломощной разрядной трубки. Из этого рису ка также видно, что при температурах опыта свыше 200° скорость реко бинации хемосорбированных атомов становится большой, что привод к уменьшению эффекта. Да ные по кинетике изменен проводимости при хемосорбц атомов H и рекомбинации х мосорбированных атомов пок зывают, что энергия активац первого процесса составля около 2 *ккал*, второго — око 35 *ккал*.

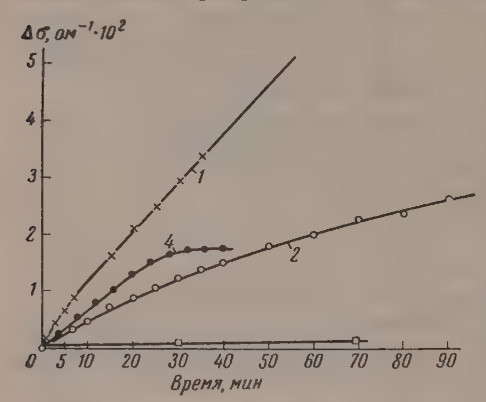


Рис. 1. Изменение проводимости ZnO при облучении на γ-источнике в водороде: *1* — комнатная температура; *2*—200°; *3*—350° и в азоте; *4* — 17°

На рис. 3 показано изменение проводимости пленки Zn нагретой до различных темпер тур, после впуска в реакцио ный сосуд малых количеств из пропилового спирта при началь ном давлении 0,01 *мм* рт. ст. водорода. Количество впуще ного водорода подбиралось т ким, какое образуется при д гидрировании всего количеств спирта в опытах со спиртом. Видно, что проводимость пленки посл впуска спирта сначала быстро растет, а затем падает. Образующийся ац тон при таких малых количествах практически совсем не изменяет пр водимости. Сравнивая полученные осциллограммы в опытах со спирто и водородом, легко видеть, что эффект «всплеска проводимости» при впуске паров спирта связан с образованием на поверхности полупроводника атомов водорода, присутствие которых моментально фиксируется изменением проводимости адсорбента вследствие малой энергии активации их ионизации до того, как они успеют рекомбинировать. Энергия активации рекомбинации хемосорбированных атомов, как было показано нами, значительно больше. Если рассчитать по подъему этих кривых энергию активации изменения проводимости, то она составляет около 45 *ккал/моль*, что соответствует энергии акти вации реакции дегидрирования изопропилового спирта на ZnO, найденно нами для этих же образцов окиси цинка ранее. Это и следовало ожидать так как лимитирующей стадией изменения проводимости ZnO в присут ствии паров спирта является распад самой молекулы спирта, а не хемо сорбция образующихся атомов водорода и не десорбция водорода. Энер гия активации спада проводимости в этих опытах близка к той, котора была получена в опытах с разрядом.

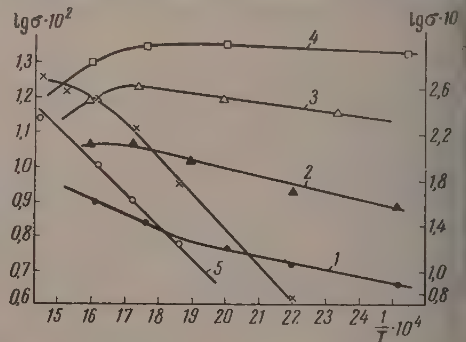


Рис. 2. Изменение стационарного значени проводимости ZnO в водороде: *1* — без ра ряда; *2*, *3*, *4*— при различных интенсивностя разряда; *5*, *6* — то же в азоте

На рис. 4 показано изменение проводимости пленки ZnO при хемо- сорбции на его поверхности метильных радикалов, которые генериро-

ись в реакционной ячейке в результате фотолиза паров ацетона. Хе-орбция метильных радикалов на электронном полупроводнике, в про-оположность атомам водорода, сопровождается не увеличением, а

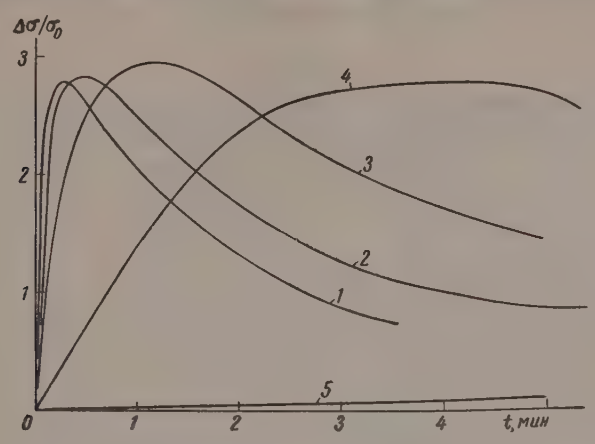


Рис. 3. Изменение проводимости пленки ZnO после впуска в сосуд паров изопропилового спирта: *1*—390°; *2*—370°; *3*—350°; *4*—320°; *5*— после впуска H_2 при 390°

ньшением его проводимости. Свыше некоторой температуры величина о эффекта, как и в случае водорода, падает, что связано со значитель- ростом скорости рекомбинации хемосорбированных радикалов с тем-атурой.

Полученный экспериментальный материал показывает, что хемосорб- атомов и радикалов на полупроводниках сопровождается большим енением проводимости с малой ргией активации по сравнению зменением проводимости при хемо-бции молекул, которое протекает льшой энергией активации, свя-ной, по всей вероятности, с диссо-цией молекул на атомы.

На основании полученных данных рывается широкая возможность менения полупроводников для тификации свободных радика-

4. Изменение проводимости пленки в парах ацетона: *1* — в отсутствие льных радикалов; *2* — в присутствии х радикалов (нижний рис.). Зависи-ь кинетических постоянных проводимо- от температуры: *1* — прямой процесс; *2*— обратный (верхний рис.).

и атомов в различных средах и исследования каталитических гете-енных реакций, протекающих по радикальному механизму.

Недавно нами обнаружено, что для этих целей полупроводники могут ь использованы и в жидких средах при низких температурах, напри-

мер, при γ-облучении сжиженных углеводородов. Малогабаритные к сталлические индикаторы свободных атомов и радикалов могут быть, видимому с успехом применены в самых различных условиях для реше многих задач, связанных с химией радикалов.

Выводы

1. Показано, что адсорбция атомов и радикалов на полупроводни окисного типа значительно сильнее изменяет проводимость полупров никовых пленок, чем это наблюдается при адсорбции соответствую молекул. Это явление позволяет обнаруживать атомы и радикалы в р личных средах и на поверхностях сорбентов или катализаторов и тем мым исследовать элементарные акты гетерогенных каталитических акций, протекающих по радикальному механизму.

2. Сильное изменение электронной структуры поверхностного с полупроводников под влиянием хемосорбированных атомов и радика приводит не только к резкому изменению электропроводности, но и боты выхода электронов, поскольку последняя связана и с величи двойного электрического слоя у поверхности сорбента. На этом основа измерением работы выхода также можно идентифицировать атомы и дикалы в смеси их с соответствующими молекулами или на поверхно сорбентов.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

ЛИТЕРАТУРА

1. H. S. Taylor, S. Liang, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1306, 1947.
2. Ф. Ф. Волькенштейн, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СС 8, 79, 1955.
3. А. И. Мясников, Докл. АН СССР, 120, 1298, 1958.
4. Н. Д. Соколов, Проблемы кинетики и катализа, Изд-во АН СССР, 8, 141, 1

INVESTIGATION OF THE INTERMEDIATE PRODUCTS OF HETEROGENEOU CATALYTIC REACTIONS BY ELECTRIC CONDUCTIVITY MEASUREMENTS

I. A. Miasnikov (Moscow)

Summary

As has been shown, the adsorption of atoms and radicals on oxide semi-conduc leads to a much greater variation in the conductivity of semi-conductor films as compa with the adsorption of the corresponding molecules. This makes it possible to iden atoms and radicals in different media and on the surfaces of sorbents or catalysts, in this way to investigate the elementary atoms of heterogeneous catalytic reactions ceeding according to the radical mechanism.

Great changes in the electron structure at and near the surface of a semi-condu under the influence of chemosorbed atoms and radicals result in a sharp variation only of the electric conductivity but also of the work function of the electrons, beca the latter is also related to the value of the electric double layer at the surface of the bent. Therefore, by measuring the work function it is also possible to identify atoms radicals when mixed with the corresponding molecules or on the surface of sorbents

---

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

КИНЕТИКА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ СЕРОУГЛЕРОДА НА СУЛЬФИДАХ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

Ф. П. Ивановский, В. А. Донцова и Г. С. Бескова

Исследования каталитической очистки газов от сероорганических диненний обычно сводятся к подбору катализаторов как в виде чистых ьфидов различных металлов, так и на носителях [1—9]. Имеются так- описания схем очистки действующих установок [10—13].

Изучением кинетики гидрирования сероуглерода на субсульфиде ни- я Ni_3S_2 занимались Гриффис и Хилл [14], Краулей и Гриффис [15]. торы проводили исследования в интервале температур 100—250° с щентрацией сероуглерода 280 и 730 *мг/м³*. Порядок реакции относи- ьно CS_2 оказался равным единице. Было замечено, что с увеличением щентрации сероуглерода в исходном газе скорость реакции умень- этся. Исследователи нашли, что в результате реакции образуются ме- меркаптан CH_3SH и сероводород. При этом первый появляется: а) при ких температурах, б) при высоких температурах с недостатком водо- а и в) при высоких температурах с избытком водорода и больших объ- ых скоростях. Описанные результаты навели на мысль, что реакция оуглерода и водорода протекает по ступеням, приводя к образованию илмеркаптана в качестве одного из промежуточных продуктов.

Из изложенного видно, что кинетика каталитического гидрирования оуглерода изучена недостаточно. Настоящая работа и посвящена лее детальному изучению этого вопроса.

Экспериментальная часть

Сульфиды железа, никеля и кобальта готовили осаждением соответ- ующих азотнокислых солей раствором соды; осадки тщательно про- зали водой, сушили до постоянного веса, растирали в ступке, табле- овали на прессе и сульфидировали в токе 8—10% H_2S при 450°. Хи- ческий и рентгеноструктурный анализы показали, что исходные образ- сульфидов железа представляют собой пирротины. Сульфид никеля дставляет собой фазу β NiS состава $NiS_{1,21}$, т. е. твердый раствор ы в моносульфиде никеля. Сульфид кобальта, как оказалось, со- ял из чистой фазы Co_9S_8 (твердого раствора обнаружено не было).

Для изучения кинетики каталитического гидрирования сероуглерода сульфидах металлов был выбран проточно-циркуляционный метод , 17].

В циркуляционный контур непрерывно вводили небольшое коли- тво водорода с дозированным количеством сероуглерода. Такое же ко- ество продуктов реакции выводили из контура. Об установлении ста- онарного состояния судили по балансу серы на входе и выходе цирку- ионного контура. Дозировку сернистых соединений осуществляли на- щением части водорода при 0° парами сероуглерода с последующим бавлением газового потока.

Газ из баллона очищался от кислорода и влаги и затем делился на два ока: один подавали в насытитель с сероуглеродом, второй — непо-

Таблица 1

Влияние сероводорода на скорость реакции: $CS_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2S$

Катализатор	Температура, °С	Концентрация серы в исходном газе,		Концентрация серы в выходящем газе			Скорос реакци $г/м^3$ ч
		S_{CS_2}, $г/м^3$	S_{H_2S}, $г/м^3$	S_{CS_2}, $г/м^3$	S_{H_2S}, $г/м^3$	S_{H_2S}(по реакции), $г/м^3$	
Сульфид железа	350	100,2	—	57,0	—	43,1	8620
		100,1	14,1	58,0	56,2	42,1	8420
		107,5	46,3	69,2	84,6	38,3	7660
		100,0	92,5	56,7	136,6	43,2	8640
Сульфид никеля	280	136,0	—	82,4	—	51,4	4950
		136,1	13,9	86,1	64,7	50,8	4900
		119,3	62,5	69,3	112,9	50,4	4850
		123,3	70,4	76,3	120,4	50,9	4900
Сульфид кобальта	250	148,1	—	113,1	—	31,7	12950
		138,8	14,7	107,1	45,0	30,3	12120
		139,4	28,2	106,8	62,9	31,3	12500
		139,3	42,2	107,3	74,02	32,0	12800

Таблица 2

Влияние метана на скорость реакции $CS_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2S$

Катализатор	Температура, °С	Концентрации S_{CS_2} в исходном газе, $г/м^3$	Концентрация метана в исходном газе, %	Концентрация серы в выходящем газе		Скорос реакци $г/м^3$ ч
				S_{CS_2}, $г/м^3$	S_{H_2S}, $г/м^3$	
Сульфид железа	350	100,5	—	60,1	40,8	8150
		100,0	2,0	59,0	40,5	8100
		100,0	4,0	59,8	40,3	8100
		101,6	6,0	63,3	40,7	8140
Сульфид никеля	280	139,4	—	84,3	48,7	4690
		136,6	2,0	88,3	49,2	4725
		139,2	4,0	89,3	49,9	4800
		138,8	6,0	85,0	47,4	4600
Сульфид кобальта	250	148,1	—	113,1	31,7	12900
		133,7	1,0	101,7	32,0	12500
		140,0	3,4	106,6	34,1	14100
		141,9	5,0	113,4	31,4	13100

средственно в смеситель. После каждого реометра устанавливали ловуш для вымораживания влаги. Из смесителя часть газа поступала в цирк ляционный контур, а оставшаяся — непосредственно в аналитическу систему.

Циркуляционный контур состоял из реакционной трубки, изгото ленной из супримакса, циркуляционного насоса и печи, которая име механическое устройство для быстрого опускания и подъема ее, что г зволяло производить закаливание катализатора по окончании работ Температуру печи автоматически регулировали с точностью ±1°.

В исходном газе определяли количество сероуглерода сжиганием кварцевой трубке с большим избытком воздуха при 750—780° с пос дующим улавливанием образующегося SO_2 3%-ным раствором перекі водорода. В газе после катализатора определяли отдельно сероводорс поглощением его ацетатом кадмия с последующим иодометрическим ти

…анием, и сумму сероводород + сероуглерод сжиганием в кварце…й трубке, как указано выше.

Применение проточно-циркуляционной схемы позволяло получать …осредственно значения скорости изучаемой реакции $CS_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2S$ по анализу выходящей газовой смеси [16]:

$$\omega = \frac{cu}{\varphi w},$$

… ω — скорость реакции; c — концентрация продукта; u — объем га…ой смеси, выпускаемой в единицу времени; w — количество катализатора; φ — свободный объем. Меняя исходный состав газовой смеси при постоянной температуре, определяли скорость реакции в зависимости от концентрации реагируемых компонентов.

Таблица 3

…льные каталитические активности

…ализатор	Температура, °C	k	k_{280}
…ьфид …елеза	400	52,7	3,6
	350	20,6	
	300	6,1	
	400	52,0	
…ьфид …келя	280	35,0	34,0
	250	12,3	
	220	4,0	
	280	33,0	
…ьфид …бальта	290	86,2	63,1
	265	39,0	
	250	19,2	
	240	13,6	
	290	86,7	

Изучение кинетики гидрирования сероуглерода проводили на сульфидах железа, никеля, кобальта в интервале температур 220—400°, при концентрациях CS_2 30—150 г/м³, объемных скоростях 200—600 час⁻¹. В результате исследования были определены порядок реакции по сероуглероду, влияние продуктов реакции (табл. 1—2) и удельная каталитическая активность (табл. 3).

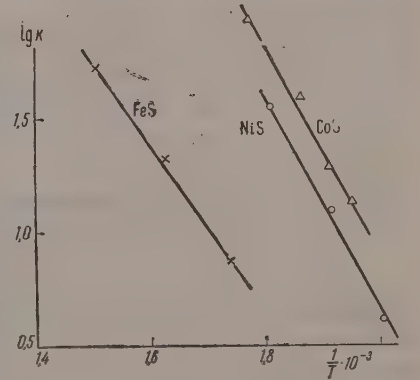
В случае гидрирования сероуглерода можно изменять концентрацию только CS_2, водород находится …гда в большом избытке, так как при недостатке последнего происхо…' зауглероживание катализатора.

Так как реакция необратима [16] и отсутствует влияние продуктов …кции (табл. 1—2), то можно написать уравнение скорости реакции для изучаемых катализаторов:

$$\omega = kc^{n}_{CS_2},$$

… n соответственно равно: для …S — 0,50; для NiS — 0,50; для …S — 0,60; k — константа скорости …кции, отнесенная к единице по…рхности образцов (удельная ка…литическая активность).

Отсюда были подсчитаны удель…е каталитические активности для …х изучаемых катализаторов. Так …к порядки реакции на исследуемых …льфидах металлов мало или совсем … отличаются (см. выше) друг от …уга, то можно провести сравнение …талитических активностей суль…дов железа, никеля и кобальта по …ельным константам скорости ре…ции. Из табл. 3 видно, что удель…я каталитическая активность же…за отличается на полтора порядка от удельной активности никеля и …бальта, активности двух последних близки между собой (табл. 3).



Зависимость константы скорости реакции от температуры: $E_{FeS} = 17,4$ ккал/моль; $E_{NiS} = 21,3$ ккал/моль; $E_{CoS} = 21,6$ ккал/моль

Рассчитанная энергия активации из температурной зависимости ко-
станты скорости реакции, как видно из графиков прилагаемого рисун
для всех образцов близка по величине (~20000 *кал/моль*). Одинаков
формы кинетических уравнений и близкие значения энергии активац
по-видимому, связаны с идентичностью механизма реакции гидрирован
на всех исследуемых сульфидах.

Выводы

1. Изучена кинетика каталитического гидрирования сероуглерода
сульфидах железа, никеля и кобальта. Работа проводилась с конц
трацией сероуглерода от 1 до 5%, в интервале температур 220—40
с объемными скоростями от 200 до 1000 $час^{-1}$.

2. На названных сульфидах определен порядок реакции относитель
сероуглерода. Для сульфидов железа и никеля $n = 0{,}50$, для сульфи
кобальта $n = 0{,}60$.

3. Выяснено, что продукты реакции (сероводород и метан) не влия
на ее скорость.

4. Установлено, что удельная каталитическая активность сульфид
никеля и кобальта на полтора порядка выше, чем у сульфида желе
5. Энергия активации, определенная на изучавшихся катализатора
оказалась близкой по величине для всех сульфидов.

Государственный институт
азотной промышленности

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Mozingo, D. E. Wole, S. O. Harris, K. Folkers, J. Am
Chem. Soc., 65, 1013, 1943.
2. А. Н. Башкиров и Н. Л. Барабанов, Докл. АН СССР, 104, 41
1945.
3. A. E. Sands, H. W. Weinright, L. D. Schmidt, Industr. a
Engng Chem., 40, № 4—6, 1948.
4. E. B. Maxted, J. Soc. Chem. Ind., 67, 93, 1948.
5. J. H. Hall, M. C. Simmons, F. P. Whisennrest, Industr. a
Engng Chem., 41, 2703, 1949.
6. R. M. Cole, D. D. Davidson, Industr. and Engng Chem., 41, 2711, 19
7. Е. П. Бабин, В. Г. Плюсин, Ж. прикл. химии, 19, 1956.
8. B. B. Maxted, A. Marsden. J. Soc. Chem. Ind., 25, № 1, 1946.
9. N. Funasaka, R. Fukushima, J. Soc. Chem. Ind., Japan, 50, 122, 19
10. Chemical Age, 65, 143, 1951.
11. E. B. Maxted, J. J. Priestley, Gas Journ., 247, № 4322—4325, 471, 19
12. H. Hoog, Recueil trav. chim., 69, 1289 (1950).
13. R. H. Griffith, Industr. and Engng Chem., 44, 1011, 1952.
14. R. H. Griffith, S. G. Hill, J. Chem. Soc., 717, 1938.
15. B. Crawley, R. H. Griffith, J. Chem. Soc., 720, 1938.
16. М. И. Темкин, С. А. Киперман и Л. И. Лукьянова, До
АН СССР, 74, 763, 1950.
17. К. Г. Боресков и М. Г. Слинько, Ж. прикл. химии, 18, 1, 1955

KINETICS OF CATALYTIC HYDROGENATION OF CARBON SULFIDE ON IRON, NICKEL, AND COBALT SULFIDES

***F. P. Ivanovsky, V. A. Dontsova* and *G. S. Beskova* (Moscow)**

Summary

In studying the kinetics of the catalytic hydrogenation of carbon sulfide on iro
nickel, and cobalt sulfides the flow-circulation method was used. The experiments we
conducted with 1 to 5 per cent concentrations of carbon sulfide at temperatures rangi
from 200 to 400° C.

For the carrier sulfides the order of the reaction was determined with reference
carbon sulfide. It was found to be 0.5 for iron and nickel sulfides and 0.6 for cobalt su
fide. The products of the reaction (carbon sulfide and methane) have been found to pr
duce no effect on the rate of reaction. It has been established also that the order of t
catalytic activity of nickel and cobalt sulfides is half as much again as in ir
sulfide. The activation energy determined on the catalysts studied has been found to
of the same order of magnitude for all the sulfides

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОХИНОНА НА Pt, Pd/$CaCO_3$ И СКЕЛЕТНОМ Ni

Н. М. Попова и Д. В. Сокольский

Гидрирование бензохинона на Pt, Pd/$CaCO_3$ и скелетном Ni проводи-ь с целью выяснения механизма реакции и стабильности контактов. ювные результаты кинетики и потенциометрических измерений под-но изложены в ранее опубликованной статье [1].

Кинетика гидрирования

Гидрирование хинона проводилось в диоксане, бензоле, спирте, 0,1 *N* :усной кислоте. На Pt, Pd/$CaCO_3$, приготовленных по известным мето-:ам [2], реакция протекает по нулевому порядку до поглощения одного ля H_2. Среда оказывает существенное влияние как на скорость процес-так и на конечные продукты гидрирования. На Pt по скорости гидрирова-л растворители располагаются в ряд

диоксан > спирт > уксусная кислота.

На Pd/$CaCO_3$ наблюдается аналогичная закономерность. В кислой де на Pt в отличие от Pd/$CaCO_3$ при обратимом водородном потенциале рируется бензольное кольцо до циклогексанола.

Потенциал катализаторов при внесении хинона падает на 680—700 mV обратимого водородного и остается почти постоянным до исчезновения юна. После гидрирования хинона до гидрохинона потенциал возвра-ется к обратимому водородному.

Активность Pt и Pd/$CaCO_3$ после гидрирования хинона испытывалась скорости гидрирования циклогексена. Было выяснено, что предвари-ьное гидрирование хинона не снижает активности Pt и Pd/$CaCO_3$ по ошению к реакции гидрирования циклогексена. На эту особенность ни указывали ранее и другие авторы [3].

При гидрировании хинона на 1 *г* скелетного Ni скорость поглощения орода не оставалась постоянной во время опыта, а быстро снижалась. ксимальная скорость поглощения убывала с увеличением навески; 0,6 и 0,7 *г* хинона из газовой фазы поглощалось всего несколько мил-итров водорода; для 1 *г* хинона, несмотря на продолжительное встряхи-ие, водород вообще не поглощался.

Опыты обычно не доводились до конца, так как скорость поглощения а очень незначительна. Отдельные опыты при 60° показали, что хинон скелетном Ni гидрируется с поглощением 4 молей водорода, т. е. до логександиола. Анализ полученного катализата после опыта не про-лся.

Потенциал катализатора при внесении хинона мгновенно сдвигался юдную область на величину тем большую, чем больше навеска хинона. ле резкого падения потенциал скелетного Ni, в отличие от Pt и $CaCO_3$, не оставался постоянным до поглощения из газовой фазы H_2, бходимого для гидрирования хинона до гидрохинона, а возвращался братимому водородному с быстротой, обратно пропорциональной на-ке хинона. Для 0,6 и 0,7 *г* хинона приходится часами ждать заполне-

ния поверхности водородом: для 1,0 *г* хинона возобновления водоро[...] не происходит, падение потенциала составляет 680—730 mV.

Для выяснения истинного механизма этих видимых закономерност[...] был проведен химический анализ фильтратов в некоторых точках пот[...]циальной кривой. Результаты анализа показали, что уже в первую мину[...] после добавления хинона он на 98—99% превращается в гидрохинон, [...]торый в соответствующих количествах обнаруживается в растворе. П[...] возвращении потенциала к обратимому водородному, хинон в раство[...] отсутствует; исчезает и 30—40% гидрохинона, образовавшегося в нач[...] реакции.

При сведении баланса по водороду в каждом опыте было видно, [...] гидрирование хинона на скелетном Ni происходит как за счет водоро[...] газовой фазы, так и сорбированным водородом, извлекаемым из скел[...]ного Ni. Депромотирование особенно велико в первую минуту и увели[...]вается с ростом навески.

Для 1 *г* хинона (требуется 208 *мл* H_2) сорбированного 1 *г* скелетн[...] Ni водорода оказывается недостаточным (в 1 *г* скелетного Ni содержи[...] в диоксане 135 *мл* H_2), и катализатор дезактивируется. Избыток хино[...] вероятно, блокирует поверхность и препятствует активации и сорбц[...] водорода.

После каждого опыта, при возвращении потенциала к обратимо[...] водородному, испытывалась активность катализатора. Предварител[...] было показано, что продукты гидрирования хинона не снижают скоро[...] гидрирования циклогексена. Затем проводился анализ фильтрата на [...]держание хинона и гидрохинона, и таким путем определялось количес[...] извлеченного из катализатора водорода или количество оставшегося [...] к моменту гидрирования циклогексена.

Сравнение скоростей гидрирования циклогексена и времени пог[...]щения $^1/_2$ и $^2/_3$ теоретически необходимого H_2 после различных наве[...] хинона показало, что эти величины существенно зависят от количес[...] извлеченного хиноном водорода. Скорости гидрирования циклогекс[...] остаются достаточно высокими, а время поглощения $^1/_2$ и $^2/_3$ теоретичес[...] необходимого водорода малым для тех катализаторов, из 1 *г* которых [...]влекается не более 40 *мл* водорода.

Дальнейшее извлечение водорода при предварительном гидрирова[...] хинона приводит к линейному снижению активности скелетного Ni. [...] это обратили внимание и другие исследователи [4, 5] при предварительн[...] обезводороживании скелетного Ni как органическим веществом, та[...] откачкой в вакууме. Весьма вероятно, что понижение активности с[...]зано не только с удалением водорода, но и частичным окислением пове[...]ности.

Механизм гидрирования хинона

В работах Л. В. Писаржевского [6] показано, что электроны мета[...] играют основную роль при адсорбции и служат регуляторами гетерог[...]ных каталитических процессов. Рядом ученых [7—10] при измере[...] сопротивления пленок катализаторов в газовой фазе выяснено, что р[...] металлов VIII группы сводится к принятию или отдаче электронов. Ка[...]лизируемые вещества рассматриваются как доноры или акцепторы эле[...]ронов. Штакельберг и Вебер [11] считают, что гидрирование органи[...]ских соединений и в водных растворах осуществляется непосредстве[...] не водородными атомами, а первичными электронами. Это было показ[...] ими при электрогидрировании бензохинона, нитро- и нитрозобензола че[...] палладиевую мембрану.

В наших опытах при добавлении хинона в раствор наблюдается сд[...] потенциала в положительную сторону от 0,6 до 0,7 V в зависимости [...] условий. Очевидно, падение потенциала связано со снятием с поверхно[...] катализатора водорода и установлением потенциала, характерного д[...]

стемы хинон—гидрохинон. По литературным данным [12—14], нормаль-
й окислительно-восстановительный потенциал этой системы лежит в еделах от 0,68 до 0,71 V. Изменение его при гидрировании не может быть ачительным, так как изменение концентраций окисленной и восстановнной форм мало отражается на потенциале:

$$E_{\text{хинон-гидрохинон}} = E_0 \pm 0{,}06\text{V} \ [15].$$

Подтверждением такого объяснения сдвига потенциала в положителью сторону послужили анализы раствора в некоторых точках потенциьной кривой. Было выяснено, что падение потенциала составляет 0,6— V, пока в системе есть хинон. Как только хинон прогидрируется, катизатор вновь становится водородным электродом.

Известно, что падение потенциала для окислительно-восстановительх систем обратимого типа характеризует то среднее минимальное давние электронов, при котором возможен их переход. Потенциал опредеэт легкость восстановления органических соединений [16, 17]. Высой окислительно-восстановительный потенциал хинона в наших опытах иводит к большой легкости восстановления. Рассчитанная нами кажуяся энергия активации на Pt и $Pd/CaCO_3$ (численно совпадающая с ботой извлечения электронов или снятия водорода с поверхности) совляет всего 1—2 *ккал/моль*. Гидрирование хинона при очень анодном тенциале с такой малой энергией активации можно объяснить только с чки зрения электронного механизма. Этот случай является существенм дополнением к одной из схем механизма каталитической гидрогениции, предлагаемой Д. В. Сокольским [18], для которой лимитирующей дией является присоединение электрона. Здесь для выяснения механзма необходимо рассматривать условия активации самого непредельного единения, а не водородного атома. В электронном представлении тивация будет связана с перетягиванием электрона решетки и образванием радикала органического соединения:

$$R + e \rightarrow R'$$

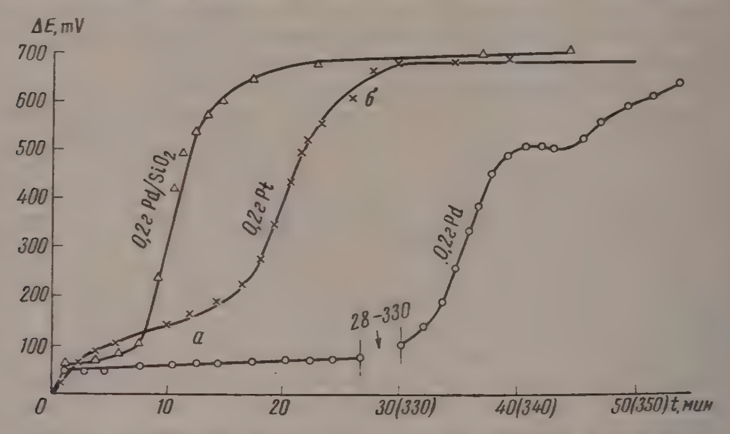
При этом решающее значение приобретает способность поверхности эмиссии электронов. При гидрировании хинона мы столкнулись с редм в органической химии случаем окислительно-восстановительной акции обратимого типа, когда электрон полностью переходит к восставливаемому соединению. Как правило, такие реакции протекают быю, без энергии активации. По-видимому, гидрирование хинона прокает в две стадии:

1) хинон (O=, =O) $+ 2e \rightarrow$ семихинон (O—, O—); 2) семихинон (O—, O—) $+ 2H^+ \rightarrow$ гидрохинон (OH, OH).

В первой стадии образуются семихиноны, устойчивость которых с льшой очевидностью показана Рэмиком [15]. При этом происходит виг потенциала порошка в положительную сторону.

Вторая стадия — гидрирование семихинонов водородными атомами, давшими при активации металлу в некоторой степени свой валентный ектрон. Такое объяснение навело нас на мысль, что если упомянутый ханизм верен, то хиноном можно снять кривую заряжения. На прилаемом рисунке представлены равновесные кривые заряжения для Pt, и Pd/SiO_2, полученные при равномерном прикапывании раствора хина (0,00015 *г/мин*) к насыщенному водородом порошку катализатора

в 0,1 N H_2SO_4 в атмосфере азота при встряхивании [19]. В процессе опы[та] проводился отбор проб раствора, анализ которых показал, что гидри[ро]вание хинона возможно как в катодной (*а*), так и в анодной (*б*) облас[ти] потенциалов. Эти опыты однозначно свидетельствуют о том, что так [на]зываемая центральная задержка на кривой заряжения связана с десор[б]цией сильно связанного с поверхностью водорода. На прямолинейном у[ча]стке полученных кривых заряжения добавляемый хинон не гидрирует[ся], хотя одновременно происходит перезарядка поверхности, которая явл[я]ется следствием извлечения электронов хиноном. При потенциала[х],



Кривые заряжения Pt, Pd и Pd SiO_2 при анодной поляризации бензохиноном (температура 20° C)

превышающих 0,50—0,55 V, хинон вновь начинает гидрироваться. П[ри] снятии кривых заряжения стадии гидрирования хинона оказались р[а]граниченными условиями опыта.

Таким образом мы выяснили, что хинон выступает в качестве акцепто[ра] электрона. Присоединение электрона является первой стадией реакц[ии]. Присоединяются ли, кроме этого, протоны — зависит от pH раство[ра].

При обычном гидрировании хинон присутствует в избытке, и в ка[та]лизаторе постоянно ощущается недостаток электронов. Это облегча[ет] активацию водорода:

$$H_2 \rightarrow 2H \rightarrow 2H^+ + 2e.$$

Катализатор при этом выступает, с одной стороны, как донор электро[нов] (по отношению к хинону), а с другой стороны, как акцептор электрон[ов] (активация водорода). Такое же предположение делает А. И. Краси[ль]щиков [20] при изучении электровосстановления кислорода.

Может быть, отдача электронов происходит на одних участках пове[рх]ности, а их прием на других, как это схематично показано С. З. Рог[ин]ским [21] для гетерогенных окислительно-восстановительных реакц[ий]. Особенности механизма гидрирования хинона на скелетном никеле свя[за]ны с неустойчивостью сорбированного никелем водорода. В таблице п[ри]водятся сравнительные данные о десорбции водорода при избытке хин[она] в атмосфере азота и о поглощении его при обычном гидрировании из га[зо]вой фазы в диоксане при 20° в начале опытов.

Из этих данных видно, что десорбция водорода на скелетном ник[еле] (в отличие от его десорбции на Pt и Pd $CaCO_3$) путем обработки его хино[ном] значительно превышает адсорбцию его из газовой фазы. На Pt и Pd Ca[CO_3] потеря электронов при добавлении хинона успевает компенсироват[ь]

Катализатор	Количество извлеченного H_2 из катализатора, *мл/мин*	Количество поглощенного H_2 из газовой фазы, *мл/мин*
0,1 *г* Pt	7,2	22,0
0,2 *г* $Pd/CaCO_3$	2,6	7,0
1,0 *г* скелетный Ni	126,0	10,0—0,2

туплением новых электронов за счет активации водорода. На скелетном еле электроны черпаются в основном за счет выхода на поверхность бинного водорода:

$$\underset{Ni - Ni}{\overset{H}{\wedge}} \rightarrow H^+ + e + 2Ni.$$

как каталитическая активность скелетного никеля линейно зависит одержания водорода, то катализатор дезактивируется. Наши резуль- ы показали, что активность скелетного никеля при гидрировании цикло- ена обусловлена не потенциалообразующим адсорбированным водоро- . На это, между прочим, указывалось ранее [22]. Понижение скоро- для больших навесок наблюдалось также для кислородных производ- нитробензола [23, 24]. Авторы объясняли это явление селективностью цесса. Однако, как показали опыты с хиноном, кинетические кривые всегда соответствуют скорости гидрирования, а связаны, вследствие ромотирования катализатора, с насыщением поверхности водородом. дставление об истинном механизме гидрирования может дать только окупность данных кинетики, химического анализа и потенциометри- ких измерений.

Выводы

1. Изучена кинетика гидрирования бензохинона на платине, палладии, жденном на углекислый кальций и скелетном никеле. На платине и ладии на углекислом кальции хинон гидрируется до гидрохинона (ис- очая уксуснокислую среду на платине) по нулевому порядку при сме- ии потенциала в анодную область на 0,66—0,68 V. Смещение потен- ла происходит за счет снятия с поверхности катализатора адсорбиро- чого водорода и установления в системе окислительно-восстановительно- потенциала системы хинон — гидрохинон. После гидрирования хинона ализатор вновь становится водородным электродом.

На скелетном никеле хинон гидрируется до циклогександиола.

2. Кажущаяся энергия активации гидрирования хинона на платине лладии, осажденном на углекислом кальции, составляет 1—2 *ккал/моль*. Гидрирование хинона при высоком анодном потенциале катализатора ебольшой энергией активации объясняется на основании данных хими- кого анализа, кинетики и кривой заряжения с точки зрения электрон- о механизма. Изученные катализаторы выступают при гидрировании иона, с одной стороны, как доноры электронов, а с другой стороны, как цепторы электронов (активация водорода).

3. Найдено, что активность платины и палладия на углекислом каль- не снижается при повторном гидрировании хинона, в отличие от летного никеля, активность которого определяется количеством сор- ованного в нем водорода. Особенности гидрирования хинона на скелет- никеле связаны с неустойчивостью и слабой воспроизводимостью сор- юванного никелем водорода. Скорость десорбции водорода избытком иона на скелетном никеле значительно превышает адсорбцию его из овой фазы, в отличие от платины и палладия на углекислом кальции.

Академия наук КазССР

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Попова и Д. В. Сокольский, Тр. Ин-та хим. наук, т. II, 1
Изд-во АН КазССР.
2. V. L. Trampton, V. D. Edvards, J. Amer. Chem. Soc., 73, 1
Adams, R. Shriner, J. Amer. Chem. Soc., 45, 1071, 1925.
3. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин и К. Г. Руднева, Д
АН СССР, 105, 1, 96, 1955.
4. Л. Х. Фрейдлин и Н. И. Зиминова. Изв. АН СССР, 1953.
5. H. A. Smith, A. V. Schadwell, S. S. Kirslis, J. Phys. Ch
59, 820, 1955.
6. Л. В. Писаржевский, Электрон в химии. Избранные труды, Из
АН УССР, Киев, 1956.
7. G. Rienäcker, N. Hansen, Z. anorgan. Chem., 284, 162, 1956.
8. G. Rienäcker, Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss., No. 3, Berlin, 1955.
9. G.-M. Schwab, Angew. Chem., 67, 433, 1955.
10. D. D. Eley, Z. Elektrochem., 60, 797, 1956.
11. N. Stackelberg, P. Weber, Z. Elektrochem., 56, 806, 1952.
12. Г. Паркс и Г. Хаффман, Свободные энергии органических соедине
ОНТИ, 1936, стр. 137.
13. V. Simon, L. Lipka, Сборник чехословацких химических работ, 2, X
327, 1956.
14. К. Миз, Теория фотографического процесса, Гостехтеоретиздат, М., 1949, стр.
15. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИИЛ, 1
стр. 265.
16. М. И. Боброва, Ж. физ. химии, 26, 827, 1952.
17. В. В. Ипатьев, М. И. Левина и А. И. Карлблом, Успехи
мии, 8, 4, 48, 1939.
18. Д. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, № 11, 1954.
19. Д. В. Сокольский и Н. М. Попова, Вестн. АН КазССР, № 1, 1
20. А. И. Красильщиков и А. Г. Антропов, Докл. АН СССР,
2, 1953.
21. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 8, 110, 1955.
22. Д. В. Сокольский. Вестн. АН КазССР, № 11, 1951.
23. Д. В. Сокольский и В. П. Шмонина, Докл. АН СССР, CXX
4, 1954.
24. В. П. Шмонина, Уч. зап. Казахск. ун-та, 2, 2, 1952.

THE MECHANISM OF HYDROGENATION OF BENZOQUINONE ON SKELE NICKEL, PLATINUM, AND ON PALLADIUM CARRIED BY CALCIUM CARBONATE

N. M. Popova and *D. V. Sokolsky* *(Alma-Ata)*

Summary

Investigated was the hydrogenation of benzoquinone on various catalysts (platin skeleton nickel, and palladium carried by calcium carbonate) with a view to throw l on the stability of contacts and on the mechanism of this reaction. It has been discov that the surrounding medium and temperature have a definite effect on the rate and o of the process. As is shown, the activity of platinum or palladium carried by calcium bonate is not reduced in quinone hydrogenation, whereas the activity of skeleton ni goes down as a result of depromotion It has been found that the activity of a parti depromoted skeleton nickel is dependent on the amount of hydrogen sorbed in it. mechanism of reaction is discussed by the authors in the light of the donor-acceptor th of catalysis.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК БРОМИСТОГО КАЛИЯ НА МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Д. В. Сокольский и Г. Д. Закумбаева

Вопрос о влиянии добавок нейтральных электролитов на механизм каталитического гидрирования до сих пор мало изучен. Только в последнее время появились работы Эрдей-Груза и Циммера [1], а также Мията и Кисино [2] по влиянию добавок галогенидов металлов на скорость и селективность гидрирования. Для выяснения вопроса о влиянии добавок нейтральных электролитов на процесс каталитического гидрирования

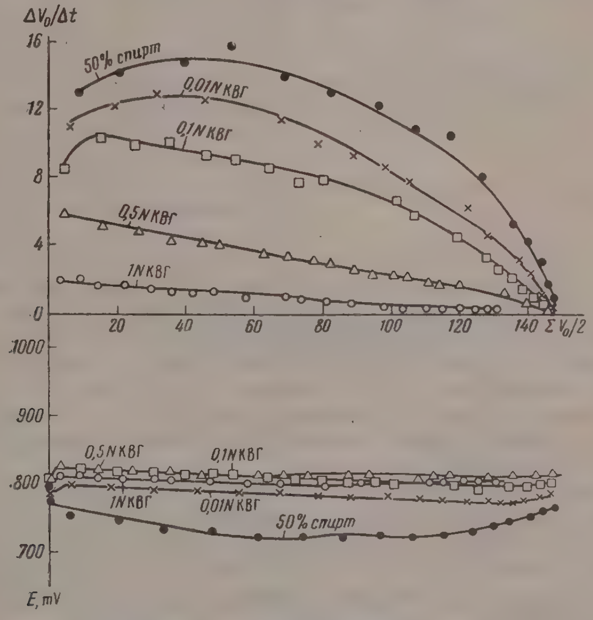


Рис. 1. Влияние бромистого калия на гидрирование циклогексена при 20° на «скелетном» никеле (0,3 *г*)

необходимо изучение механизма влияния добавок на строение двойного слоя и на соотношение концентрации реагирующих веществ на каталитической поверхности. Разработанный Д. В. Сокольским и В. А. Друзь [3] потенциометрический метод дает возможность таких исследований на поверхности порошкообразных катализаторов в присутствии добавок солей.

В качестве добавки был взят бромистый калий, так как исследования А. Н. Фрумкина [4] показали, что анион Br влияет на процессы восстановления на Pt — H_2 электроде. Исследования проводились на катализаторе «скелетный» никель — 0,3 *г*. В качестве объектов исследования были взя-

ты: циклогексен, аллиловый спирт, окись мезитила и n-нитрофенол. Исс дования проводились в 50%-ном этиловом спирте и в растворах 0,1 0,1; 0,5; 1N бромистого калия в 50%-ном спирте при 20, 30, 40°.

Непредельного вещества для каждого опыта бралось такое количест чтобы на гидрирование шло 150 *мл* водорода при нормальных услові (Н.Т.Д). Воспроизводимость опытов хорошая.

На рис. 1 представлены кинетические и потенциальные кривые, по ченные при гидрировании циклогексена при 20°. Из кривых видно, с увеличением концентрации б мистого калия скорость гидриро ния циклогексена падает. При лых концентрациях KBr поря реакции смешанный, а в 0,5 и 1 KBr гидрирование циклогексена и по первому порядку. Потенциальн кривые помогают понять, почему происходит. Если в 50%-ном эти вом спирте потенциал в течение акции падает до 90 mV от обратим водородного, и только в конце г рирования наблюдается сдвиг в тодную область, то в присутст KBr гидрирование циклогекс идет почти при обратимом водор ном потенциале, особенно, в обла больших концентраций KBr.

Таблица 1

Гидрирование циклогексена на «скелетном» никеле (0,3 *г*)

Концентрация в 50%-ном C_2H_5OH	t, °C	Константа скорости гидрирования (k) *	E, *кал/моль*
0	20	0,40	3600
0	30	0,50	
0,01 N	20	0,38	6500
0,01 N	30	0,55	
0,1 N	20	0,31	8100
0,1 N	30	0,50	
0,5 N	20	0,18	8400
0,5 N	30	0,30	
1 N	20	0,117	9300
1 N	30	0,20	

* k — тангенс угла наклона кинетической кривой.

Таким образом адсорбция цик гексена на каталитической поверх сти в присутствии добавок уменьша ся, и скорость гидрирования пада Известно, что ион брома обладает большой адсорбционной способност и, как было показано А. Н. Фрумкиным [4], хорошо адсорбируется а электродах металл-водородной природы. Поэтому мы полагаем, что ани брома адсорбируется на поверхности катализаторов, образуя пленку и возникает дополнительный потенциальный барьер, который необходи преодолеть циклогексену, чтобы вступить в реакцию.

Расчет энергии активации реакции в отсутствие бромистого калия казывает, что лимитирующей стадией гидрирования является активаı циклогексена [5] (табл. 1).

С увеличением концентрации бромистого калия энергия актива гидрирования циклогексена растет и достигает 9300 *кал/моль*, т. е. г рирование циклогексена все более затрудняется. Расчет показал, самой малой концентрации (0,01 N KBr) достаточно для образования номолекулярного слоя. Если предположить, что происходит полная д социация:

$$KBr \rightleftarrows K^+ + Br',$$

то в растворе 40 *мл* 0,01 N KBr может образоваться бимолекулярный сл анионов Br' на каталитической поверхности.

По-видимому, при больших концентрациях бромистого калия образу ся полимолекулярный слой анионов Br' на поверхности катализатора, сильно тормозит реакцию.

Далее изучалось гидрирование аллилового спирта, адсорбцион способность которого значительно больше, чем у циклогексена.

На рис. 2 и 3 представлены кинетические и потенциальные кри гидрирования аллилового спирта при 20 и 30°.

Из рис. 3 видно, что при гидрировании аллилового спирта наб дается большой сдвиг потенциала в анодную область, который в от

ие бромистого калия достигает при 30° — 430 mV (при 20° ΔE = 50 mV). По-видимому, с повышением температуры связь водорода с по- хностью катализатора становится слабее, водород снимается и вытес- тся аллиловым спиртом. Известно, что 0,30 *г* Ni-Ренея содержит около *мл* водорода. При этом после поглощения 100 *мл* водорода из газовой

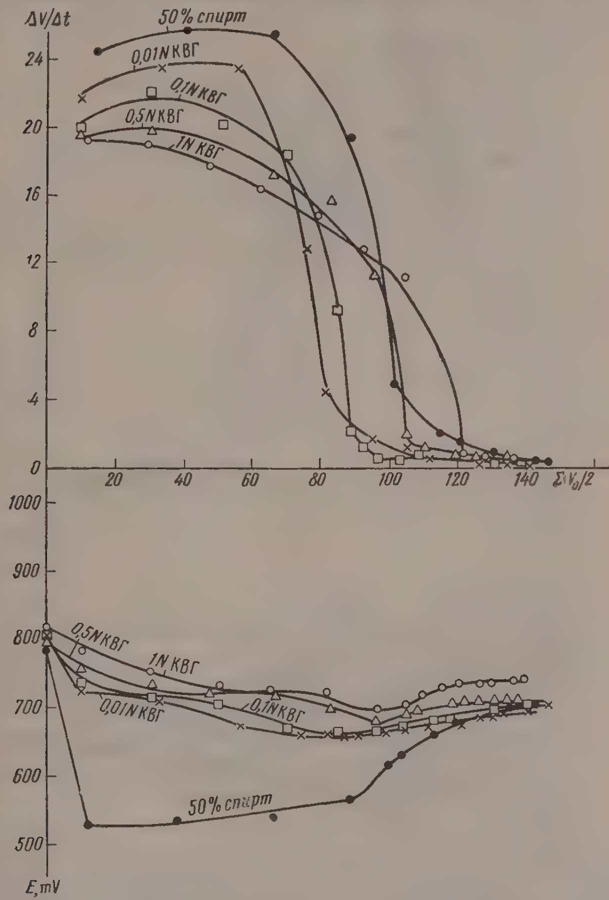


Рис. 2. Влияние бромистого калия на гидрирование аллилового спирта при 20° на «скелетном» никеле (0,3 *г*)

ы аллиловый спирт оказывается почти полностью гидрированным, и в ьнейшем с гораздо меньшей скоростью идет насыщение катализатора ородом, что сопровождается быстрым сдвигом потенциала в катодную асть.

Как видно из потенциальных кривых рис. 2, в присутствии бромисто- калия гидрирование проходит при более отрицательных потенциалах, в отсутствие солей. В то же время, как видно из кинетических кри- (рис. 3), с увеличением концентрации бромистого калия скорость лощения водорода из газовой фазы падает сравнительно мало,зато фак- еская скорость гидрирования уменьшается более резко, вследствие ньшения гидрирования аллилового спирта водородом, адсорбирован- м катализатором.

Так, например, при гидрировании аллилового спирта при 20° в 50%-ном рте максимальная скорость поглощения водорода из газовой фазы

27 *мл* с падением потенциала на 180 mV, в то время как в растворе 1 N б… мистого калия аллиловый спирт поглощает 20 *мл* водорода из газовой … зы при падении потенциала на 50 mV. Как видно из потенциальных к… вых рис. 2, 3, потенциал до насыщения катализатора водородом не до… дит до первоначального значения. По-видимому, это связано с необрати… адсорбцией продукта реакции на каталитической поверхности; соот…

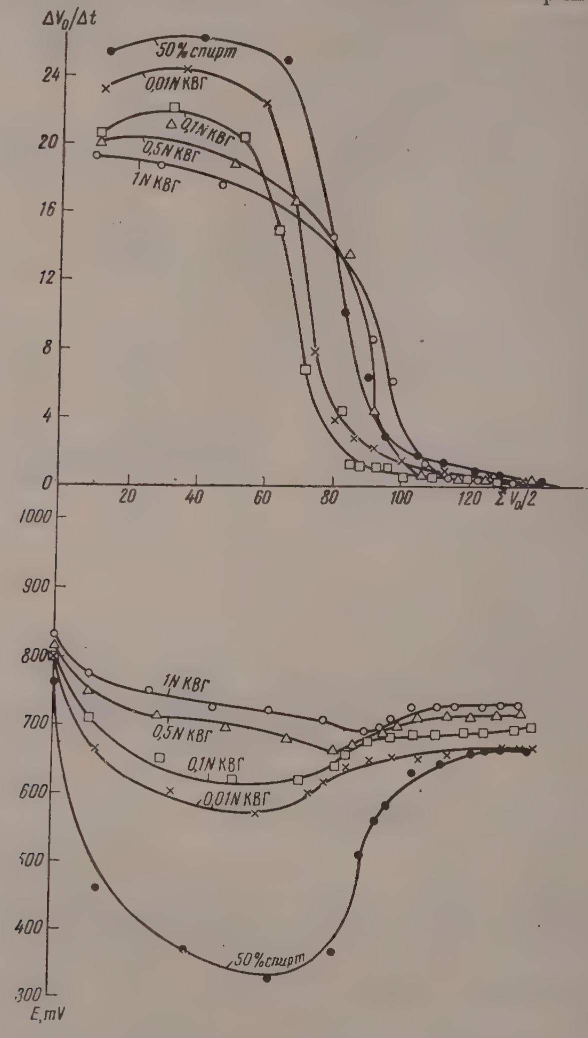


Рис. 3. Влияние бромистого калия на гидрирование аллилового спирта при 30° на «скелетном» никеле (0,3 *г*)

ственно количество водорода, ушедшего на гидрирование, немного мен… теоретически рассчитанного количества (150 *мл*).

При сравнении рис. 1 с рис. 3, т. е. кривых гидрирования циклогекс… и аллилового спирта, видно, что в случае гидрирования аллилового сп… та влияние бромистого калия оказывается меньше, чем для циклогексе… во-первых, скорость гидрирования аллилового спирта не так резко пада… во-вторых, аллиловый спирт в гораздо большей степени адсорбирует… снимая и вытесняя водород с каталитической поверхности, что ви…

ютенциальных кривых. Очевидно, природа гидрируемого соединения яет на скорость проникновения через адсорбционную пленку ионов Br^-. На рис. 4 представлены кинетические и потенциальные кривые гидрирания окиси мезитила при 20°. Как видно из кинетических кривых, при сении небольших добавок (0,01 и 0,1 N) KBr скорость гидрирования тет по сравнению со скоростью гидрирования в 50%-ном этиловом

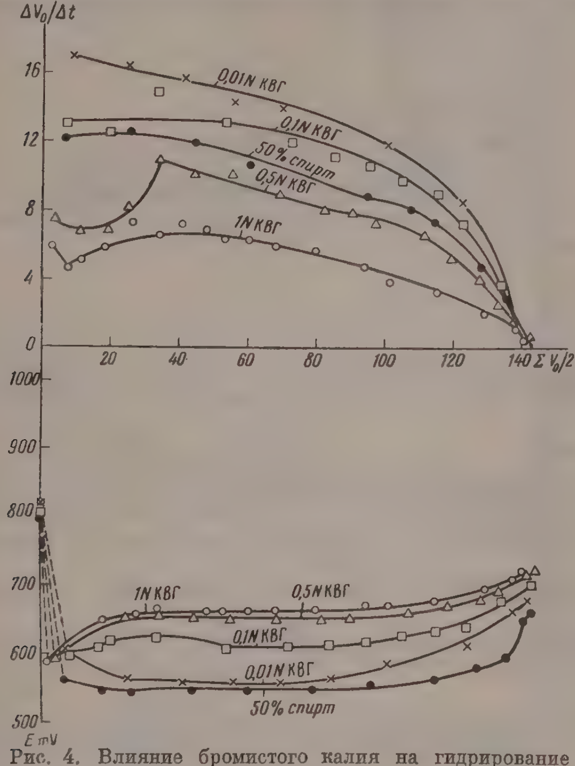


Рис. 4. Влияние бромистого калия на гидрирование окиси мезитила при 20° на «скелетном» никеле (0,3 г)

рте, т. е. небольшие добавки бромистого калия оказывают положиный эффект на реакцию гидрирования окиси мезитила. Наибольшая рость наблюдается в 0,01 N KBr, а в 0,1 N KBr скорость гидрироия несколько меньше.

По-видимому, ускорение реакции связано со строением окиси мезиа. Известно, [6] что ненасыщенные кетоны, имеющие сопряженную йную и карбонильную связь, представляют собой диполь, положиным концом которого является углерод при двойной связи, а отриьным — карбонильный кислород. При наличии адсорбированного и Br′ молекула окиси мезитила может подойти к поверхности каталира только —C=C— связью, так как отрицательная группа C=O эт отталкиваться.

Двойная связь —C=C— в этом случае будет гидрироваться с большей ростью, так как карбонильная группа, обладающая большой адсорбнной способностью, но гидрирующаяся очень медленно (0,2—,3 *мл/мин.*) не будет задерживать реакцию гидрирования. Анализ прота гидрирования на содержание группы C=O показал, что в 50%-ном рте без добавок реакция гидрирования идет селективно, а в присутии бромистого калия карбонильная группа совсем не гидрируется.

С другой стороны, адсорбция анионов брома ослабляет связь водор с поверхностью катализатора [4]. В присутствии добавок KBr обрати водородный потенциал катализатора достигается в несколько раз быст чем в 50%-ном спирте без добавок. По-видимому, это связано с адсорбц Br^-.

В растворе 0,5 и 1 N KBr скорость гидрирования окиси мезитила дает. В то же время потенциальные кривые сдвинуты в катодную обла

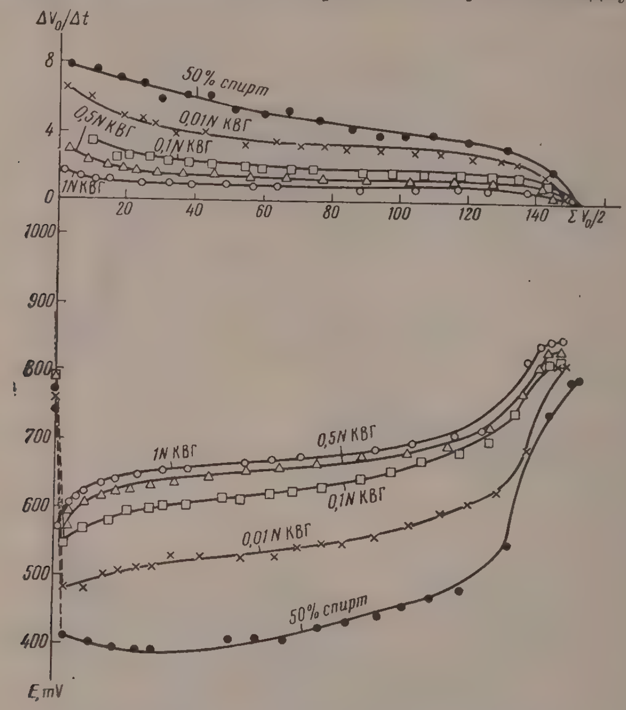


Рис. 5. Влияние бромистого калия на гидрирование *п*-нитрофенола при 20° на «скелетном» никеле (0,3 *г*)

на 100 mV относительно потенциальной кривой гидрирования в 5(ном спирте без добавок, что говорит об уменьшении адсорбции окиси м тила на каталитической поверхности. Очевидно, в присутствии боль концентраций бромистого калия образуются полимолекулярные, плот слои анионов Br^-, и проникновение молекулы окиси мезитила к ката затору затрудняется. Подсчет энергии активации показал, что реак гидрирования лимитируется активацией окиси мезитила (табл. 2).

На рис. 5 приведены кинетические и потенциальные кривые ги рования *п*-нитрофенола при 20°. Как видно из кинетических кривых, рость гидрирования *п*-нитрофенола с увеличением концентрации бро стого калия резко падает. Наряду с этим реакция протекает при гора более отрицательных потенциалах, т. е. в присутствии KBr адсорб *п*-нитрофенола на поверхности катализатора уменьшается довольно ко. По-видимому, снижение скорости гидрирования в присутствии бр стого калия, связанное с уменьшением количества адсорбировавше *п*-нитрофенола, объясняется образованием адсорбционной пленки а нов Br'. Известно также [7], что *п*-нитрофенол представляет собой дип и восстанавливаемая NO_2-группа несет большой отрицательный за (5,2 D), поэтому проникновение NO_2-группы к поверхности катализат еще более затруднено.

Как показал А. Н. Фрумкин [4], адсорбция посторонних анионов, не нимающих видимого участия в реакции, в первую очередь задерживает

Таблица 2

Гидрирование окиси мезитила на «скелетном» никеле

Концентрация KBr в 50%-ном спирте	t, °C	Константа скорости гидрирования (k)	E, кал/моль
0	20	0,31	5000
0	30	0,4	
0,01 N	20	0,35	3600
0,01 N	30	0,43	
0,1 N	20	0,33	5600
0,1 N	30	0,46	
0,5 N	20	0,30	5100
0,5 N	30	0,40	
1 N	20	0,30	5100
1 N	30	0,40	

ряд одноименно заряженных ионов на электродах. В связи с этим мож- предполагать, что чем больше отрицательный дипольный момент гидри- мого соединения, тем хуже оно будет гидрироваться в присутствии анио- Br′.

Выводы

1. Адсорбция аниона брома на поверхности катализатора затрудняет алитическое гидрирование.

2. Гидрируемые вещества по величине адсорбции можно расположить яд:

циклогексен < аллиловый спирт < окись мезитила < n-нитрофенол

3. В присутствии KBr изменяется соотношение реагирующих ве- тв на каталитической поверхности, что влечет за собой изменение энер- активации.

4. Адсорбция аниона Br′ приводит к увеличению селективности гидри- ания окиси мезитила вследствие ориентации диполя.

Академия наук КазССР

ЛИТЕРАТУРА

рдей-Груз и Циммер, РЖХим., 1957, 11, 37217.
осино и Мията, РЖХим., 1956, 23, 74840.
. В. Сокольский и В. А. Друзь. Ж. физ. химии, 26, 364, 1952.
. Н. Фрумкин, Успехи химии, 24, 8, 933, 1955; 4, 988, 1935.
. В. Сокольский, Вестн. АН КазССР, 8, 91, 1954.
. Я. Бунэ, Диссертация, 1953.
. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946, стр. 263.
І. А. Лошкарев и А. А. Крюкова, Ж. физ. химии, 26, 5, 1952.

THE EFFECT OF POTASSIUM BROMIDE ADMIXTURES ON THE MECHANISM OF HYDROGENATION OF ORGANIC COMPOUNDS

D. V. Sokolsky **and** ***G. D. Zakumbaeva*** *(Alma-Ata)*

Summary

Investigated was the effect of potassium bromide on the rate of reaction and the ca- st potential in the process of hydrogenation of cyclohexene, allyl alcohol, and mesityl e on skeleton nickel in the 50 per cent ethanol. It has been found that the adsorption ie bromine anion on the catalytic surface changes the ratio of the reactants on this ıce with a result that the rate of hydrogenation undergoes a change.

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕРЕМЕШИВАЕМЫХ СРЕДАХ

I. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ ПРИ ПОСТОЯННОМ ПОТЕНЦИАЛЕ

Ю. Г. Сивер

Нестационарные электродные процессы являются объектом исс- дования как в вольтамперометрии при постоянном потенциале, так в вольтамперометрии при постоянном токе.

Основной задачей вольтамперометрии при постоянном потенциале я- ляется, как известно, нахождение зависимости силы тока, протекающ через ячейку, от времени электролиза при постоянном потенциале по- ризуемого электрода.

Для случая неподвижных растворов такая задача решена как для о- ратимых, так и необратимых процессов (работы А. И. Соколова [1], Су- тека [2], Делахея [3] и др.). Для случая перемешиваемых сред получ лишь некоторые решения для обратимых процессов, справедливые в вес- ма ограниченной области [4, 5]. Ниже будут приведены не содержащ такпх ограничений решения для случаев обратимых и необратимых п- цессов, а также для более общего случая, когда степень обратимости электродной реакции может быть любой. Решение дано в предполо- нии, что а) в растворе имеется большой избыток индифферентного элект- лита; б) диффузия является линейной.

О б щ и й с л у ч а й. Для реакции первого порядка выражение ля плотности тока (i) можно написать в следующем виде:

$$i = nFk^0_{\text{ок}}e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\varphi}c_{\text{ок}}(0, t) - nFk^0_{\text{в}}e^{\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\varphi}c_{\text{в}}(0, t), \quad (1)$$

где $c_{\text{ок}}(0, t)$ и $c_{\text{в}}(0, t)$, соответственно — концентрации исходного и кон- ного продуктов реакции у поверхности электрода, $k^0_{\text{ок}}$ и $k^0_{\text{в}}$ — конста- скорости прямой и обратной реакций, φ — потенциал электрода, α — ко- фициент переноса, n — число электронов, участвующих в реакц F — число Фарадея.

Величины $c_{\text{ок}}(0, t)$ и $c_{\text{в}}(0, t)$, зависящие от условий подачи вещес и характера кинетики реакции, можно строго определить, если на выражения для истинного распределения концентраций в раствор — $c_{\text{ок}}(x, t)$ и $c_{\text{в}}(x, t)$ путем решения следующей краевой задачи, основан на использовании принципов гидродинамики. Так, для ламинарного ре- ма течения жидкости уравнения конвективной диффузии имеют вид:

$$\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial t} = D_{\text{ок}}\frac{\partial^2 c_{\text{ок}}}{\partial x^2} - v_x(x)\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial x}; \quad (2)$$

$$\frac{\partial c_{\text{в}}}{\partial t} = D_{\text{в}}\frac{\partial^2 c_{\text{в}}}{\partial x^2} - v_x(x)\frac{\partial c_{\text{в}}}{\partial x}. \quad (3)$$

Начальными и граничными условиями, так же, как и в случае неп- вижных сред, служат

$$\text{а) } c_{\text{ок}}(x, 0) = c^0_{\text{ок}}, \qquad \text{б) } c_{\text{в}}(x, 0) = 0; \quad (4)$$

$$\text{а) } c_{\text{ок}}(x \to \infty, t) = c^0_{\text{ок}}, \quad \text{б) } c_{\text{в}}(x \to \infty, t) = 0; \quad (5)$$

$$D_{\text{ок}}\left(\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial x}\right)_{x=0}+D_{\text{в}}\left(\frac{\partial c_{\text{в}}}{\partial x}\right)_{x=0}=0; \tag{6}$$

$$D_{\text{ок}}\left(\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial x}\right)_{x=0}=k_{\text{ок}}c_{\text{ок}}(0,\, t)-k_{\text{в}}c_{\text{в}}(0,\, t), \tag{7}$$

г $D_{\text{ок}}$ и $D_{\text{в}}$ — коэффициенты диффузии, соответственно, для окисленного юсстановленного вещества, $v_x(x)$ — скорость течения жидкости вдоль x, перпендикулярной к поверхности электрода, $c^0_{\text{ок}}$ — концентрация одного вещества в объеме раствора, $k_{\text{ок}}$ и $k_{\text{в}}$ — константы скорости кции, определяемые следующими соотношениями:

$$k_{\text{ок}}=k^0_{\text{ок}}e^{-\frac{\alpha nF}{RT}\varphi}, \tag{8}$$

$$k_{\text{в}}=k^0_{\text{в}}e^{\frac{(1-\alpha)\,nF}{RT}\varphi}. \tag{9}$$

Однако, в связи с тем, что решение краевой задачи (2) — (7) наталкится на весьма большие трудности, значения $c_{\text{ок}}(0,\, t)$ и $c_{\text{в}}(0,\, t)$ будут ги определены из выражений для $c_{\text{ок}}(x,\, t)$ и $c_{\text{в}}(x,\, t)$, найденных путем ения другой краевой задачи, основанной на использовании представия о диффузионном слое. А именно, в качестве исходных дифференльных уравнений, вместо уравнений (2) и (3), мы возьмем уравнения:

$$\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial t}=D_{\text{ок}}\frac{\partial^2 c_{\text{ок}}}{\partial x^2}, \quad 0\leqslant x\leqslant \delta_{\text{ок}}; \tag{10}$$

$$\frac{\partial c_{\text{в}}}{\partial t}=D_{\text{в}}\frac{\partial^2 c_{\text{в}}}{\partial x^2}, \quad 0\leqslant x\leqslant \delta_{\text{в}}; \tag{11}$$

о вместо граничных условий (5,а) и (5,б) напишем

$$\text{а)}\ c_{\text{ок}}(\delta_{\text{ок}},\, t)=c^0_{\text{ок}}; \quad \text{б)}\ c_{\text{в}}(\delta_{\text{в}},\, t)=0, \tag{12}$$

$\delta_{\text{ок}}$ и $\delta_{\text{в}}$ — толщины диффузионных слоев для окисленного и восстаенного вещества. Остальные краевые условия в этой задаче [в дальшем называемой задачей (10) — (12)], те же, что и в задаче (2) — (7). Таким образом выражения для $c_{\text{ок}}(x,\, t)$ и $c_{\text{в}}(x,\, t)$ мы будем искать иде решений, удовлетворяющих дифференциальным уравнениям (10) 11) и краевым условиям (4,а), (4,б), (6), (7), (12,а) и (12,б). В отлиот задачи (2) — (7), в которой влияние конвекции на перенос вещеа учитывается конвективными членами в исходных дифференциальных внениях (2) и (3), в задаче (10) — (12) конвективный перенос реагиющих веществ в объеме раствора учитывается величинами $\delta_{\text{ок}}$ и $\delta_{\text{в}}$ в ничных условиях (12,а) и (12,б).

Величина δ, которая характеризует толщину обедненного или обоганого реагирующим веществом приэлектродного слоя раствора, для темы, достигшей стационарного состояния, определяется, как известно, ующим соотношением:

$$\delta=DnF\,\frac{c^0-c(0,\, t)}{i_{\text{с}}}, \quad t\geqslant t_{\text{с}}, \tag{13}$$

$i_{\text{с}}$ — стационарная плотность тока, $t_{\text{с}}$ — время установления стационого режима.

Значения δ могут быть найдены либо теоретически — из решения станарной задачи, либо экспериментально — по величине предельного

тока $i_{пр}$, согласно известному соотношению

$$i_{пр} = DnF \frac{c^0}{\delta}.$$

Разумеется, в общем случае нестационарного состояния величин характеризующей толщину приэлектродного слоя, в котором локал вано основное изменение концентрации, является не δ, а расстояни поверхности электрода до движущейся границы обедненного (или об щенного) раствора — величина переменная, зависящая от времени эл ролиза. Однако, в связи с тем, что представление об этом слое нами формулировке краевой задачи не используется, рассматривать вопр связанные с этим представлением, здесь нет непосредственной нео димости. Тем не менее, поскольку представление о таком слое, толщ которого мы в дальнейшем будем называть расстоянием до фронта д фузии, обладает достоинством наглядности, а соотношения, основан на использовании этого представления, во многих случаях могут оказат полезными, они будут рассмотрены в одном из последующих разделов вслед за решением задачи для $i = i(t)$.

Как будет далее строго доказано, выражения для $c_{ок}(0, t)$ и $c_в(0$ а стало быть, и выражения для плотности тока $i(t)$, найденные путем шения задачи (10)—(12), полностью совпадают для больших и ма значений времени с соответствующими выражениями, полученными тем решения задачи (2)—(7). Следовательно, для больших и малых зн ний t вычисленные значения i являются точными. Что касается с них значений t, то возможная погрешность в вычисленной величине т будет количественно оценена ниже. Однако уже предварительная, к ственная оценка показывает, что заведомо допускаемое при формулир задачи (10)—(12) некоторое упрощение реальной картины распределе концентраций для области x, близких к δ (в действительности гран диффузионного слоя несколько размыты), не может привести к скол нибудь существенному отклонению вычисленной величины тока от ее ного значения. Две поправки, которые необходимо было бы ввести получения точного значения плотности тока, а именно: 1) поправка конвективный перенос внутри самого диффузионного слоя и 2) попра на изменение концентрации в точке $x = \delta$, во-первых, сами по себе н лики (это следует из того факта, что распределение концентрации в д фузионном слое близко к линейному), во-вторых, имеют разные зна Так, введение в уравнение (10) конвективного члена $v_x(x)\frac{\partial c}{\partial x}$ привело к некоторому увеличению вычисленной плотности тока, а замена (12 на условие $c_{ок}(\delta_{ок}, t) = f(t) < c^0_{ок}$ должна была бы привести к уменьше плотности тока (аналогичные рассуждения можно применить и к об ной реакции). Очевидно поэтому, что указанные поправки, сами по малые по величине, будут взаимно компенсировать друг друга, в рез тате чего суммарная погрешность должна быть весьма мала и, в ч ности, может полностью отсутствовать.

Краевую задачу (10)—(12) удобно решать операционным мето

Решения уравнений (10) и (11) для изображений при начальных ловиях (4, а) и (4, б) имеют вид:

$$F_{ок}(x, s) = \frac{c^0_{ок}}{s} + A_1 \operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D_{ок}}}\,x + B_1 \operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D_{ок}}}\,x;$$

$$F_в(x, s) = A_2 \operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D_в}}\,x + B_2 \operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D_в}}\,x.$$

Постоянные A_1, B_1, A_2 и B_2 находим, применяя преобразование Лап к граничным условиям (12, а), (12, б) (6) и (7) и решая затем сис

четырех уравнений. В результате, для $F_{\text{ок}}(x, s)$ и $F_{\text{в}}(x, s)$ получаем дующие выражения:

$$F_{\text{ок}}(x, s) = \tag{17}$$

$$\frac{c_{\text{ок}}^0}{s} - \frac{c_{\text{ок}}^0 \operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}(\delta_{\text{ок}} - x)}{s\left[\frac{D_{\text{ок}}}{k_{\text{ок}}}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}} + \operatorname{th}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}\delta_{\text{ок}} + \frac{k_{\text{в}}}{k_{\text{ок}}}\sqrt{\frac{D_{\text{ок}}}{D_{\text{в}}}}\operatorname{th}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{в}}}}\delta_{\text{в}}\right]\operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}\delta_{\text{ок}}\Big]};$$

$$F_{\text{в}}(x, s) = \left[\frac{c_{\text{ок}}^0}{s} - F_{\text{ок}}(x, s)\right]\frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{D_{\text{в}}^{1/2}}. \tag{18}$$

кольку коэффициенты диффузии $D_{\text{ок}}$ и $D_{\text{в}}$ обычно мало отличаются г от друга, то можно принять (в случае полностью необратимых цессов необходимость в таком допущении, естественно, отпадает), что

$$\frac{\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}^{1/2}} \approx \frac{\delta_{\text{в}}}{D_{\text{в}}^{1/2}}. \tag{19}$$

и этом условии вместо (17) получаем

$$F_{\text{ок}}(x, s) = \frac{c_{\text{ок}}^0}{s} - \frac{k_{\text{ок}} c_{\text{ок}}^0 \operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}(\delta_{\text{ок}} - x)}{\sqrt{D_{\text{ок}}}\, s\left[\sqrt{s}\operatorname{ch}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}\delta_{\text{ок}} + Q\operatorname{sh}\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}\delta_{\text{ок}}\right]}, \tag{20}$$

$$Q = \frac{k_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}^{1/2}} + \frac{k_{\text{в}}}{D_{\text{в}}^{1/2}}. \tag{21}$$

и помощи теоремы разложения можно показать, что изображению (20) тветствует следующий оригинал:

$$c_{\text{ок}}(x, t) = c_{\text{ок}}^0 - \frac{k_{\text{ок}} c_{\text{ок}}^0}{Q\sqrt{D_{\text{ок}}}}\left(\frac{\delta_{\text{ок}} - x}{\delta_{\text{ок}} + \frac{\sqrt{D_{\text{ок}}}}{Q}}\right) +$$

$$+ \frac{k_{\text{ок}} c_{\text{ок}}^0}{Q\sqrt{D_{\text{ок}}}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{2\sin\beta_n\cos\beta_n\left(1 - \frac{x}{\delta_{\text{ок}}}\right)}{\sin\beta_n\cos\beta_n - \beta_n} e^{-\frac{\beta_n^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2}t}, \tag{22}$$

β_n — корни характеристического уравнения:

$$\operatorname{tg}\beta + \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{Q\delta_{\text{ок}}}\beta = 0. \tag{23}$$

Оригиналом изображения (18) является

$$c_{\text{в}}(x, t) = [c_{\text{ок}}^0 - c_{\text{ок}}(x, t)]\frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{D_{\text{в}}^{1/2}}. \tag{24}$$

Для концентраций у поверхости электрода получаем

$$c_{\text{ок}}(0, t) = c_{\text{ок}}^0 - \frac{k_{\text{ок}} c_{\text{ок}}^0}{Q\sqrt{D_{\text{ок}}}}\left(\frac{1}{1 + \frac{\sqrt{D_{\text{ок}}}}{Q\delta_{\text{ок}}}}\right) +$$

$$+\frac{k_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}}{Q\sqrt{D_{\text{ок}}}}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n-\beta_n}e^{-\frac{\beta_n^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t} \quad (25)$$

и

$$c_{\text{в}}(0,t)=[c^0_{\text{ок}}-c_{\text{ок}}(0,t)]\frac{D^{1/2}_{\text{ок}}}{D^{1/2}_{\text{в}}}. \quad (26)$$

Из уравнений (1), (25) и (26) находим следующее выражение плотности тока

$$i=nFk_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}\left[\frac{1}{1+\frac{Q\delta_{\text{ок}}}{\sqrt{D_{\text{ок}}}}}+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n-\beta_n}e^{-\frac{\beta_n^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t}\right]. \quad (27)$$

Вместо этого уравнения, неудобного для вычислений при малых значениях t и больших значениях $\delta_{\text{ок}}$ (точнее, при малых значениях безразмерной величины $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$), можно получить два уравнения, в совокупности эквивалентных уравнению (27); одно из этих двух уравнений применимо при малых значениях $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$, а другое — при больших значениях. В самом деле, при малых $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$ уравнение (17) принимает вид

$$F_{\text{ок}}(x,s)=\frac{c^0_{\text{ок}}}{s}-\frac{c^0_{\text{ок}}e^{-\sqrt{\frac{s}{D_{\text{ок}}}}x}}{\frac{D^{1/2}_{\text{ок}}}{k_{\text{ок}}}s[\sqrt{s}+Q]}. \quad (28)$$

Этому изображению при $x=0$ соответствует следующий оригинал функции

$$c_{\text{ок}}(0,t)=c^0_{\text{ок}}-\frac{k_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}}{Q\sqrt{D_{\text{ок}}}}[1-e^{Q^2t}\operatorname{erfc}(Q\sqrt{t})]. \quad (29)$$

Решая совместно уравнения (1), (26) и (29), получаем для плотности тока i при малых значениях $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$ следующее выражение:

$$i=nFk_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}e^{Q^2t}\operatorname{erfc}(Q\sqrt{t}). \quad (30)$$

При больших значениях $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$ ряд в правой части уравнения (27) быстро сходится, и можно ограничиться первым членом ряда. Поэтому при больших $D_{\text{ок}}t/\delta^2_{\text{ок}}$ имеем для i

$$i=nFkc^0_{\text{ок}}\left[\frac{1}{1+\frac{Q\delta_{\text{ок}}}{\sqrt{D_{\text{ок}}}}}+He^{-\frac{\gamma^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t}\right], \quad (31)$$

где $\gamma\equiv\beta_1$, а $H=\dfrac{\sin 2\gamma}{\frac{1}{2}\sin 2\gamma-\gamma}$, причем при любом значении $\dfrac{Q\delta_{\text{ок}}}{\sqrt{D_{\text{ок}}}}$ имеет место $\pi/2\leqslant\gamma\leqslant\pi$.

Формулой (30) можно пользоваться при $t<0{,}16\ \pi^2\delta^2_{\text{ок}}/\gamma^2 D_{\text{ок}}$ или при $\delta_{\text{ок}}>2{,}5(\gamma/\pi)\sqrt{D_{\text{ок}}t}$, а формулой (31) — при $t>0{,}16\,\pi^2\delta^2_{\text{ок}}/\gamma^2 D_{\text{ок}}$ или при $\delta_{\text{ок}}<2{,}5(\gamma/\pi)\sqrt{D_{\text{ок}}t}$.

Значения коэффициента γ, удовлетворяющие уравнению (23), удобно определять графическим путем: γ равна абсциссе точки пересечения тангенсоиды $z_1=\operatorname{tg}\beta$ с прямой $z_2=-(\sqrt{D_{\text{ок}}}/Q\delta_{\text{ок}})\beta$.

В помещенной ниже таблице приведены численные значения коэффи-ента γ для разных значений $Q\delta_{ок}/\sqrt{D_{ок}}$.

$\frac{Q\delta_{ок}}{\sqrt{D_{ок}}}$	γ	$\frac{Q\delta_{ок}}{\sqrt{D_{ок}}}$	γ	$\frac{Q\delta_{ок}}{\sqrt{D_{ок}}}$	γ
0	1,570	1,5	2,175	20	2,992
0,1	1,632	2,0	2,289	30	3,040
0,2	1,689	3,0	2,456	40	3,065
0,3	1,741	4,0	2,570	50	3,080
0,4	1,790	5,0	2,653	60	3,090
0,5	1,837	6,0	2,716	80	3,103
0,6	1,880	7,0	2,765	100	3,110
0,7	1,920	8,0	2,804	∞	3,141
0,8	1,960	9,0	2,836		
0,9	1,995	10,0	2,863		
1,0	2,029	15,0	2,947		

Уравнение (30) полностью совпадает с соответствующими уравнениями, еденными Смутеком [2] и другими [3,6] для случая неподвижных сред. го и следовало ожидать, поскольку при малых t или больших δ влия-м перемешивания на скорость процесса можно пренебречь.

Как видно из уравнения (30), начальная плотность тока $i_н\,(t=0)$, же как и в случае неподвижной среды, равна

$$i_н = nFk_{ок}c^0_{ок}. \tag{32}$$

Из уравнения (31) следует, что величина $i\,(t)$ при $t\to\infty$ не обра-тся в нуль, как это имеет место в случае неподвижных сред, а при-ает стационарное значение, равное

$$i\,(t\to\infty) = nFk_{ок}c^0_{ок}\frac{1}{1+\dfrac{Q\delta_{ок}}{\sqrt{D_{ок}}}}. \tag{33}$$

Начальная плотность тока $i_н$ в отличие от $i\,(t\to\infty)$ не зависит от рости обратной реакции вследствие того, что в начальный момент мени концентрация конечных продуктов на поверхности электрода на нулю.

Полностью необратимые процессы. В предельном случае ностью необратимых процессов, когда перенапряжение, соответствую- данной плотности тока, достаточно велико ($>0{,}12$ V), обратной реак-й можно пренебречь, и Q равно $k_{ок}/D^{1/2}_{ок}$. В этом случае уравнения (25), , (30) и (31) принимают более простой вид. Так, из (25) получаем

$$c^{необр}_{ок}(0,t) = c^0_{ок} - \frac{c^0_{ок}}{1+\dfrac{D_{ок}}{\delta_{ок}k_{ок}}} + c^0_{ок}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n - \beta_n}\,e^{-\frac{\beta_n^2 D_{ок}}{\delta^2_{ок}}t}. \tag{34}$$

Для плотности тока $i_{необр}$ из (27) находим

$$i_{необр} = nFk_{ок}c^0_{ок}\left[\frac{1}{1+\dfrac{k_{ок}\delta_{ок}}{D_{ок}}} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n - \beta_n}\,e^{-\frac{\beta_n^2 D_{ок}}{\delta^2_{ок}}t}\right]; \tag{35}$$

для малых t или больших δ вместо (30) имеем

$$i_{\text{необр}} = nFk_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}e^{\frac{k^2_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}}t}\operatorname{erfc}\left(\frac{k_{\text{ок}}}{D^{1/2}_{\text{ок}}}\sqrt{t}\right),$$

и, наконец, для больших t или малых δ из (31) получаем

$$i_{\text{необр}} = nFk_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}\left[\frac{1}{1+\frac{k_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}}} + He^{-\frac{\gamma^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t}\right].$$

Из уравнения (34) вытекает, что при $t \to \infty$ величина $c^{\text{необр}}_{\text{ок}}(0, t)$ опре-ляется следующим выражением

$$c^{\text{необр}}_{\text{ок}}(0, t \to \infty) = c^0_{\text{ок}} - c^0_{\text{ок}}\left(\frac{1}{1+\frac{D_{\text{ок}}}{k_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}}}}\right).$$

Аналогичным образом, для $i_{\text{необр}}(t \to \infty)$ из (37) находим

$$i_{\text{необр}}(t \to \infty) = nFc^0_{\text{ок}}\frac{1}{\frac{1}{k_{\text{ок}}}+\frac{\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}}}.$$

Для величины $i(t=0)$ в случае полностью необратимых процессов очевидно, остается справедливым то же выражение, что и для общего случая, т. е. соотношение (32).

Полностью обратимые процессы. Решение для $i(t)$ в этом случае, когда электродная реакция протекает совершенно обратимо, может быть найдено, если граничное условие (7) заменить условием:

$$\frac{c_{\text{ок}}(0, t)}{c_{\text{в}}(0, t)} = \theta,$$

где

$$\theta = \frac{k_{\text{в}}}{k_{\text{ок}}} = e^{-\frac{nF}{RT}(\varphi_0-\varphi)},$$

φ — потенциал электрода, а φ_0 — нормальный потенциал системы ок-в.

Решение уравнений (10), (11) с граничными условиями (4), (12), [illegible] и (40) дает для $c_{\text{ок}}(x, t)$ следующее выражение:

$$c_{\text{ок}}(x, t) = c^0_{\text{ок}} - \frac{c^0_{\text{ок}}}{1+\frac{D^{1/2}_{\text{ок}}}{D^{1/2}_{\text{в}}}\theta}\left[\frac{\delta_{\text{ок}}-x}{\delta_{\text{ок}}} + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{2}{\pi n}\sin\frac{\pi n}{\delta_{\text{ок}}}x e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t}\right].$$

Для плотности тока $i_{\text{обр}}$ получаем уравнение

$$i_{\text{обр}} = \frac{D_{\text{ок}}nFc^0_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}\left(1+\frac{D^{1/2}_{\text{ок}}}{D^{1/2}_{\text{в}}}\theta\right)}\left[1 + 2\sum_{n=1}^{\infty}e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta^2_{\text{ок}}}t}\right].$$

…и $t < 0{,}16\,\delta_{\text{ок}}^2 / D_{\text{ок}}$ или $\delta_{\text{ок}} > 2{,}5\sqrt{D_{\text{ок}}t}$ уравнение (43) переходит …равнение:

$$i_{\text{обр}} = \frac{nFD_{\text{ок}}^{1/2} c_{\text{ок}}^0}{\left(1 + \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{D_{\text{в}}^{1/2}}\,\theta\right)\sqrt{\pi t}}. \tag{44}$$

…и $t > 0{,}16\,\delta_{\text{ок}}^2 / D_{\text{ок}}$ или $\delta_{\text{ок}} < 2{,}5\sqrt{D_{\text{ок}}t}$ можно ограничиться первым …ном ряда формулы (43) и поэтому

$$i_{\text{обр}} = \frac{D_{\text{ок}} nF c_{\text{ок}}^0}{\delta_{\text{ок}}\left(1 + \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{D_{\text{ок}}^{1/2}}\,\theta\right)}\left[1 + 2e^{-\frac{\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2}t}\right]. \tag{45}$$

…и $t \to \infty$ плотность тока достигает стационарного значения $i_{\text{с}}^{\text{обр}}$

$$i_{\text{с}}^{\text{обр}} = \frac{D_{\text{ок}} nF c_{\text{ок}}^0}{\delta_{\text{ок}}\left(1 + \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{D_{\text{в}}^{1/2}}\,\theta\right)}. \tag{46}$$

Приведенные выше соотношения были выведены для случая, когда …электролите или материале электрода растворимы не только исходные …агирующие вещества, но и конечные продукты реакции. Для случая же …ратимого выделения на электроде вещества, нерастворимого в электро…те или материале электрода, распределение концентраций в растворе …жет быть найдено путем решения следующей краевой задачи

$$\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial t} = D_{\text{ок}} \frac{\partial^2 c_{\text{ок}}}{\partial x^2}; \quad 0 \leqslant x \leqslant \delta_{\text{ок}}; \tag{47}$$

$$c_{\text{ок}}(x, 0) = c_{\text{ок}}^0; \tag{48}$$

$$c_{\text{ок}}(\delta_{\text{ок}}, t) = c_{\text{ок}}^0; \tag{49}$$

$$c_{\text{ок}}(0, t) = c_{\text{ок}}^0 \sigma, \tag{50}$$

…е

$$\sigma = e^{-\frac{nF}{RT}(\varphi_r - \varphi)}, \tag{51}$$

φ_r — равновесный потенциал системы.

В результате решения этой задачи получаем для $c_{\text{ок}}(x, t)$ следующее …ражение:

$$c_{\text{ок}}(x, t) = c_{\text{ок}}^0 \sigma + c_{\text{ок}}^0 \frac{x}{\delta_{\text{ок}}}(1 - \sigma) + c_{\text{ок}}^0 \left(1 - \sigma\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{\pi n} \sin\frac{n\pi}{\delta_{\text{ок}}} x e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2}t}, \tag{52}$$

…куда

$$\left(\frac{\partial c_{\text{ок}}}{\partial x}\right)_{x=0} = (1 - \sigma)\frac{c_{\text{ок}}^0}{\delta_{\text{ок}}}\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2}t}\right). \tag{53}$$

…оэтому для плотности тока $i_{\text{обр}}$ имеем

$$i_{\text{обр}} = D_{\text{ок}} nF \frac{c_{\text{ок}}^0}{\delta_{\text{ок}}}(1 - \sigma)\left(1 + 2\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2}t}\right). \tag{54}$$

Можно показать, что для малых t и больших δ уравнение (54) прини-мает следующий вид

$$i_{\text{обр}} = \frac{nFD_{\text{ок}}^{1/2} c_{\text{ок}}^0}{\sqrt{\pi t}} (1 - \sigma), \qquad (55)$$

и для больших t и малых δ

$$i_{\text{обр}} = \frac{D_{\text{ок}} nF c_{\text{ок}}^0}{\delta_{\text{ок}}} (1 - \sigma) \left[1 + 2e^{-\frac{\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2} t} \right]. \qquad (56)$$

В частном случае, когда $\varphi \to \infty$ и, следовательно, $\sigma \to 0$ уравнение (56) так же как и уравнение (45) при $\theta \to 0$ становится тождественным урав-нению (12) работы [5].

Стационарная задача. Краевая задача (2) — (7) может быть б[ез] особых затруднений решена, если ее сформулировать применительно частному случаю стационарного состояния. Решение такой задачи пре[д]ставляет очевидный интерес в связи с тем, что выражения для $c_{\text{ок}}(x)$, $c_{\text{в}}(x)$, найденные в результате этого решения, дают истинные значени[я] концентраций реагирующих веществ в любой точке раствора. Поэто[му] сопоставление значений $c_{\text{ок}}(0)$ и $c_{\text{в}}(0)$, полученных из указанных выр[а]жений для $c_{\text{ок}}(x)$ и $c_{\text{в}}(x)$ с величинами $c_{\text{ок}}(0,\ t \to \infty)$ и $c_{\text{в}}(0,\ t \to \infty)$ найденными путем решения задачи (10) — (12), позволяет судить [о] степени точности величин $c_{\text{ок}}(0,\ t \to \infty)$ и $c_{\text{в}}(0,\ t \to \infty)$, а следовательн[о] и стационарной плотности тока $i(t \to \infty)$. Решение задачи (2) — (7) д[ля] стационарного случая представляет интерес еще и потому, что в резул[ь]тате решения этой задачи можно найти выражения, позволяющие теор[е]тически вычислять толщину диффузионного слоя δ.

Как известно, задачи стационарной линейной конвективной диффузи[и] фактически рассматривались В. Г. Левичем в связи с отысканием величин[ы] предельного тока к вращающемуся диску. Однако рассмотренные им задач[и] относятся лишь к двум предельным случаям: полностью обратимых [и] полностью необратимых процессов. Задача, рассматриваемая ниже, отн[о]сится к более общему случаю реакции с любой степенью обратимости.

Для случая стационарного состояния краевая задача (2) — (7) пр[и]нимает следующий вид:

$$D_{\text{ок}} \frac{d^2 c_{\text{ок}}}{dx^2} = v_x(x) \frac{dc_{\text{ок}}}{dx}; \qquad (57)$$

$$D_{\text{в}} \frac{d^2 c_{\text{в}}}{dx^2} = v_x(x) \frac{dc_{\text{в}}}{dx}; \qquad (58)$$

$$\text{а) } c_{\text{ок}}(x \to \infty) = c_{\text{ок}}^0, \quad \text{б) } c_{\text{в}}(x \to \infty) = 0; \qquad (59)$$

$$D_{\text{ок}} \left(\frac{dc_{\text{ок}}}{dx} \right)_{x=0} + D_{\text{в}} \left(\frac{dc_{\text{в}}}{dx} \right)_{x=0} = 0; \qquad (60)$$

$$D_{\text{ок}} \left(\frac{dc_{\text{ок}}}{dx} \right)_{x=0} = k_{\text{ок}} c_{\text{ок}}(0) - k_{\text{в}} c_{\text{в}}(0). \qquad (61)$$

Интегрируя уравнения (57) и (58), получаем

$$\frac{dc_{\text{ок}}}{dx} = A_{\text{ок}} e^{\frac{1}{D_{\text{ок}}} \int_0^x v_x(z)\, dz}; \qquad (62)$$

$$\frac{dc_{\text{в}}}{dx} = A_{\text{в}} e^{\frac{1}{D_{\text{в}}} \int_0^x v_x(z)\, dz}, \qquad (63)$$

в результате интегрирования уравнений (62) и (63) находим

$$c_{\text{ок}}(x) = A_{\text{ок}}\int_0^x e^{\frac{1}{D_{\text{ок}}}\int_0^u v_x(z)\,dz}\,du + B_{\text{ок}}; \tag{64}$$

$$c_{\text{в}}(x) = A_{\text{в}}\int_0^x e^{\frac{1}{D_{\text{в}}}\int_0^u v_x(z)\,dz}\,du + B_{\text{в}}. \tag{65}$$

Из уравнений (62), (63), (64) и (65) непосредственно следует:

$$\left(\frac{dc_{\text{ок}}}{dx}\right)_{x=0} = A_{\text{ок}}; \tag{66}$$

$$\left(\frac{dc_{\text{в}}}{dx}\right)_{x=0} = A_{\text{в}}; \tag{67}$$

$$c_{\text{ок}}(0) = B_{\text{ок}}; \tag{68}$$

$$c_{\text{в}}(0) = B_{\text{в}}. \tag{69}$$

Постоянные $A_{\text{ок}}$, $B_{\text{ок}}$, $A_{\text{в}}$, $B_{\text{в}}$ определяются из граничных условий), (60), (59, а) и (59, б).

Из условия (61) получаем

$$D_{\text{ок}}A_{\text{ок}} = k_{\text{ок}}B_{\text{ок}} - k_{\text{в}}B_{\text{в}}. \tag{70}$$

Из граничного условия (60) и соотношений (66) и (67) имеем

$$D_{\text{ок}}A_{\text{ок}} + D_{\text{в}}A_{\text{в}} = 0. \tag{71}$$

Наконец, используя граничные условия (59, а), (59, б) и соотноше- е (13), получаем, соответственно:

$$c^0_{\text{ок}} = A_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}} + B_{\text{ок}}; \tag{72}$$

$$0 = A_{\text{в}}\delta_{\text{в}} + B_{\text{в}}, \tag{73}$$

$\delta_{\text{ок}}$ и $\delta_{\text{в}}$ — толщины диффузионных слоев, определяемые следующими тношениями:

$$\delta_{\text{ок}} = \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D_{\text{ок}}}\int_0^u v_x(z)\,dz\right\}du; \tag{74}$$

$$\delta_{\text{в}} = \int_0^\infty \exp\left\{\frac{1}{D_{\text{в}}}\int_0^u v_x(z)\,dz\right\}du. \tag{75}$$

Комбинируя уравнения (70), (71), (72) и (73) и учитывая значения и $B_{\text{в}}$ из (68) и (69), находим

$$c_{\text{ок}}(0) = c^0_{\text{ок}} - \frac{k_{\text{ок}}c^0_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}\left(1 + \frac{k_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}} + \frac{k_{\text{в}}\delta_{\text{в}}}{D_{\text{в}}}\right)}; \tag{76}$$

$$c_{\text{в}}(0) = [c^0_{\text{ок}} - c_{\text{ок}}(0)]\,\frac{\delta_{\text{в}}D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}D_{\text{в}}}. \tag{77}$$

Подобным образом, решая совместно уравнения (70), (71), (72) и (7…) относительно $A_{ок}$ и используя соотношение (66), получаем для $\left(\frac{dC_{ок}}{dx}\right)_{x=0}$

$$\left(\frac{dC_{ок}}{dx}\right)_{x=0} = \frac{k_{ок} c^0_{ок}}{D_{ок}\left(1 + \frac{k_{ок}\delta_{ок}}{D_{ок}} + \frac{k_{в}\delta_{в}}{D_{в}}\right)}. \qquad (7…)$$

Следовательно, для стационарной плотности тока i_c можно написать

$$i_c = \frac{nFk_{ок}c^0_{ок}}{1 + \frac{k_{ок}\delta_{ок}}{D_{ок}} + \frac{k_{в}\delta_{в}}{D_{в}}}. \qquad (79)$$

Если учесть использованное нами при решении нестационарной задач… соотношение (19), то нетрудно видеть, что выражения (76), (77) и (7…) для $c_{ок}(0)$, $c_{в}(0)$ и i_c полностью совпадают с соответствующими выраж…ниями (25), (26) и (33) для $c_{ок}(0,\ t \to \infty)$, $c_{в}(0,\ t \to \infty)$ и $i(t \to \infty)$. Поскольку уравнения (76), (77) и (79) являются точными, то из это… совпадения следует, что решения нестационарной задачи (10) — (12) дл… достаточно больших t также являются точными и, следовательно, п…грешность в величине тока, вычисленной по уравнению (27) для бо…ших значений t, равна нулю.

В предельном случае полностью необратимых процессов, когда ч…нами, содержащими $k_{в}$, можно пренебречь, уравнение (76) принима… вид

$$c^{необр}_{ок} = c^0_{ок} - \frac{c^0_{ок}}{1 + \frac{D_{ок}}{k_{ок}\delta_{ок}}}. \qquad (80)$$

С уравнением (80) полностью совпадает уравнение (38), получен… из решения нестационарной задачи для $t \to \infty$. Кроме того, легко за…тить, что уравнение (38) полностью совпадает также с уравнением (12) работы [4] В. Г. Левича, выведенным непосредственно для случая с…ционарных полностью необратимых процессов на дисковом электроде.

Из приведенных выше уравнений (74) и (75) видно, что величи… $\delta_{ок}$ и $\delta_{в}$ не зависят от характера кинетики реакции; в рассматриваем… нами случаях линейной диффузии характер кинетики реакции полност… учитывается величиной $c_{ок}(0)$, что для полностью необратимых реак… уже ранее было показано В. Г. Левичем.

Если в уравнение (79) подставить величину $i_{пр}$ из (14) и значен… $k_{ок}$ и $k_{в}$ из следующих соотношений

$$k_{ок} = k_c \exp\left\{\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi_0 - \varphi)\right\}; \qquad (…)$$

$$k_{в} = k_c \exp\left\{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(\varphi_0 - \varphi)\right\}, \qquad (…)$$

то после простых преобразований можно получить следующее выра…ние для зависимости между плотностью тока и потенциалом электро… справедливое при любой степени обратимости реакции

$$\frac{i_{пр} - i}{i} = \frac{D_{ок}\delta_{в}}{D_{в}\delta_{ок}} e^{-\frac{nF}{RT}(\varphi_0 - \varphi)} + \frac{D_{ок}}{\delta_{ок}k_c} e^{-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi_0 - \varphi)}, \qquad ( )$$

где k_c — константа скорости реакции.

Из уравнения (83) можно без труда получить известные выражения ı двух предельных случаев: совершенно обратимых и полностью не-)атимых процессов.

Так, при достаточно малых значениях $D_{ок}/\delta_{ок} k_c$, когда второй член авой части уравнения (83) мал по сравнению с первым, им можно енебречь, и уравнение (83) переходит в следующее, хорошо известное ражение для случая обратимых процессов:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_в \delta_{ок}}{D_{ок} \delta_в} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_{пр} - i}{i} \right). \tag{84}$$

При больших значениях $D_{ок}/\delta_{ок} k_c$ в условиях, когда первым членом авнения можно пренебречь, уравнение (83) принимает вид следующего, же известного выражения для случая полностью необратимых про-сов

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{k_c \delta_{ок}}{D_{ок}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left(\frac{i_{пр} - i}{i} \right). \tag{85}$$

к как при ламинарном режиме течения жидкости справедливо соот-шение

$$\frac{\delta_{ок}}{D_{ок}^{1/3}} = \frac{\delta_в}{D_в^{1/3}}, \tag{86}$$

уравнение (83) можно переписать в следующем виде:

$$\frac{i_{пр} - i}{i} = \left(\frac{D_{ок}}{D_в} \right)^{2/3} \exp\left\{ -\frac{nF}{RT} (\varphi_0 - \varphi) \right\} + \\ + \frac{D_{ок}}{\delta_{ок} k_c} \exp\left\{ -\frac{\alpha nF}{RT} (\varphi_0 - \varphi) \right\}. \tag{87}$$

алогичным образом может быть преобразовано и уравнение (84) для ратимых процессов.

Некоторые общие соотношения и эксперименталь-ıе определение величин δ и k. Значения $\delta_{ок}$ и $\delta_в$, которыми не-ходимо располагать для вычисления величин $i = i(t)$ и $i_c = i_c(\varphi)$, гут быть найдены при помощи уравнений (74) и (75), если известно спределение скоростей движения жидкости вдоль оси, перпендикуляр-й к поверхности электрода $v_x = v_x(x)$. Однако во многих практически тречающихся случаях произвести такой теоретический расчет не пред-авляется возможным, и величину δ приходится определять экспери-нтально. Обычно экспериментальное определение δ производится путем мерения величины предельного тока и последующего вычисления зна-ния δ при помощи уравнения (14).

Определить значения δ из экспериментальных данных можно также прибегая к измерению величины δ. Так, в случае обратимых реак-й определение может быть произведено на основании соотношения (46); я этого достаточно измерить стационарное значение плотности тока при известном значении потенциала электрода.

Нетрудно показать, что для необратимых процессов также могут быть йдены общие соотношения, которые, подобно уравнению (46), пригод-для вычисления величины δ из данных, доступных непосредственному змерению. Комбинируя уравнения (32), (39) и (14), находим для пол-остью необратимых процессов следующее простое соотношение

$$\frac{1}{i_c} - \frac{1}{i_н} = \frac{1}{i_{пр}}. \tag{88}$$

Таким образом для определения $i_{\text{пр}}$, а следовательно и величины в этом случае необходимо найти величины начальной и стационарн плотностей тока при данном значении электродного потенциала.

Для общего случая реакций с любой степенью обратимости соотв ствующее соотношение может быть получено в результате совместно решения уравнений (14), (32), (79) и (86):

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{D_{\text{в}}}{D_{\text{ок}}}\right)^{2/3} + \frac{RT}{nF}\ln\left(\frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{с}}} - \frac{i_{\text{пр}}}{i_{\text{н}}} - 1\right). \quad (8$$

Из уравнения (89) видно, что в общем случае реакции с любой степен обратимости для определения величины $i_{\text{пр}}$ достаточно измерить ве чины стационарной и начальной плотностей тока при известном знач нии потенциала электрода.

Соотношения (88) и (89), очевидно, могут представить интерес не то ко для вычисления δ, но и для определения других величин, входящ в эти уравнения, например, для определения начальной плотности то $i_{\text{н}}$, а следовательно, и константы скорости реакций.

К р и т е р и й о б р а т и м о с т и. Анализ показывает, что пл ность тока i, вычисленная по общей формуле (27), фактически становит равной $i_{\text{обр}}$ при

$$Q\sqrt{t}\,\text{th}\sqrt{\frac{\delta^2}{Dt}} \geqslant 1. \quad (9$$

Поэтому соотношение (90) можно рассматривать, как критерий обратим сти для общего случая нестационарных процессов, протекающих в перем шиваемых средах.

В частном случае стационарного состояния, когда $t \to \infty$, условие (9 принимает вид

$$\frac{Q\delta}{\sqrt{D}} \geqslant 1. \quad (9$$

Как видно из соотношений (8), (9) и (21), величина Q является функци потенциала электрода. Поскольку для $\alpha = 0{,}5$ Q проходит через м нимум [7] при $\varphi = \varphi_0$, то, учитывая соотношения (81) и (82), критерий о ратимости для стационарных процессов в случае $D_{\text{ок}} \approx D_{\text{в}}$ можно нап сать в следующем виде

$$\frac{k_{\text{с}}\delta}{D} \geqslant 0{,}5. \quad (9$$

При выполнении условия (92) скорости прямой и обратной реакц становятся настолько большими, что суммарная скорость процесса опр деляется не скоростью электродной реакции, а скоростью подачи вещест к электроду.

Р а с с т о я н и е д о ф р о н т а д и ф ф у з и и. Как уже гов рилось, величиной, характеризующей толщину приэлектродного сло в котором локализовано основное изменение концентрации в случае н стационарных процессов, является расстояние до фронта диффузии. Э величина, которую мы обозначим через χ, может быть определена, анал гично тому, как определяется величина δ, при помощи следующего соо ношения

$$\chi = DnF\,\frac{c^0 - c(0, t)}{i(t)}. \quad (9$$

Причем, так как $i(t \to \infty) = i_{\text{с}}$ и $c\,(0, t \to \infty) = c\,(0)$, то, очевидно, можно н писать

$$\lim_{t\to\infty}\chi(t) = \delta. \quad (9$$

В явном виде зависимость χ от t, а также связь между величинами δ могут быть получены при помощи приведенных выше соотношений $i(t)$ и $c(0, t)$. Так, для случая обратимых процессов из уравнений (93),) и (43) получаем

$$\chi_{\text{ок}} = \frac{\delta_{\text{ок}}}{1 + L_{\text{обр}}(t)}, \tag{95}$$

$$L_{\text{обр}} = 2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-\frac{n^2\pi^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2} t}.$$

я полностью необратимых процессов, решая совместно уравнения), (34) и (35), находим

$$\chi_{\text{ок}} = \frac{\delta_{\text{ок}} + \frac{D_{\text{ок}}}{k_{\text{ок}}}}{1 + L_{\text{необр}}(t)} - \frac{D_{\text{ок}}}{k_{\text{ок}}}, \tag{96}$$

чем $L_{\text{необр}}$ имеет вид:

$$L_{\text{необр}} = \left(1 + \frac{k_{\text{ок}}\delta_{\text{ок}}}{D_{\text{ок}}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n - \beta_n} e^{-\frac{\beta_n^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2} t}.$$

В более общем случае реакций с любой степенью обратимости выраие для χ принимает вид

$$\chi_{\text{ок}} = \frac{\delta_{\text{ок}} + \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{Q}}{1 + L(t)} - \frac{D_{\text{ок}}^{1/2}}{Q}, \tag{97}$$

$$L = \left(1 + \frac{Q\delta_{\text{ок}}}{\sqrt{D_{\text{ок}}}}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin 2\beta_n}{\frac{1}{2}\sin 2\beta_n - \beta_n} e^{-\frac{\beta_n^2 D_{\text{ок}}}{\delta_{\text{ок}}^2} t}.$$

Выражения для $L(t)$, а стало быть и для χ, могут быть существенно ощены, если использовать в качестве выражений для $i(t)$ и $c_{\text{ок}}(0, t)$ тношения, выведенные выше применительно к случаям больших и ых значений Dt/δ^2.

Следует отметить, что, в отличие от величины δ, которая в условиях ейной диффузии не зависит от характера кинетики реакции, величина казывается зависящей от скорости электродной реакции, а следоваьно, и от потенциала электрода. Лишь в частном случае полностью атимых процессов χ не зависит от потенциала электрода.

Оценка погрешности. В заключение произведем оценку возкной погрешности в вычисленной при помощи полученных нами уравлй величине $i(t)$. Обозначим суммарную ошибку в величине тока че- $\Delta i(t)$. Из приведенных выше соображений следует, что

$$\Delta i(t) = |A(t)| - |B(t)|,$$

$A(t)$ — ошибка, связанная с заменой граничного условия: $c_{\text{ок}}(\delta_{\text{ок}}, t) =$ (t), где $f(t) < c^0_{\text{ок}}$ при $t > 0$ условием (12, а), $B(t)$ — ошибка, вызпая отсутствием конвективного члена в уравнении (10).

Из сделанного выше сопоставления уравнения (33) с уравнением (79), акже уравнения (38) с уравнением (12,5) работы [4] следует, что $\infty) = 0$. Отсюда $|A(\infty)| = |B(\infty)|$. Величина $|A(\infty)|$ равна $DnF(c^\circ -$

$- c^*)/\delta$ где c^* — стационарная концентрация раствора в точке $x =$ поэтому $|B(\infty)|$, очевидно, также равно $DnF(c^0 - c^*)/\delta$.

Так как величины $A(t)$ и $B(t)$ изменяются монотонно, то мож написать

$$|A(0)| < |A(t)| < |A(\infty)| \text{ и } |B(0)| < |B(t)| < |B(\infty)|.$$

Наконец, учитывая, что $A(0)$ и $B(0)$ равны нулю, получаем

$$0 < |A(t)| < DnF\frac{c^0 - c^*}{\delta} \text{ и } 0 < |B(t)| < DnF\frac{c^0 - c^*}{\delta}.$$

Поскольку c^* мало отличается от c^0, то величина $DnF\frac{c^0 - c^*}{\delta}$, а сле вательно, и величины $|A(t)|$ и $|B(t)|$ невелики. Величина погрешнос $\Delta i(t)$, равная $|A(t)| - |B(t)|$, должна быть поэтому весьма мала и, в стности, может быть равна нулю.

Справедливость приведенной оценки погрешности подтверждае имеющимися в литературе опытными данными: во всех случаях, для торых вычисленные значения тока сопоставлялись с экспериментальны между указанными значениями наблюдалось хорошее согласие при в значениях t. Таким образом погрешность в вычисленной величине т либо равна нулю, либо, во всяком случае, лежит в пределах обычных оп бок измерений.

Выводы

1. Рассмотрены нестационарные задачи для электродных процесс протекающих в перемешиваемых средах. Задачи рассмотрены для случа обратимых и полностью необратимых процессов, а также для общего с чая, когда степень обратимости реакции может быть любой.

2. Получены уравнения зависимости плотности тока от времени эле ролиза при постоянном потенциале электрода.

3. Найдены соотношения, связывающие величины предельной, стац нарной и начальной плотностей тока для реакции с любой степенью ратимости.

4. Выведено соотношение, являющееся критерием обратимости п цессов, протекающих в перемешиваемых средах.

5. Выведены соотношения для величины, характеризующей в обш случае нестационарных процессов толщину обедненного реагирующ веществом приэлектродного слоя раствора.

Всесоюзный научно-исследовательский институт источников тока

Поступила 8.IV.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Соколов, Тр. О-ва любит. естествозн. 3, 22, 1890.
2. K. Smutek, Chem. Listy, 45, 241, 1951.
3. P. Delahay, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1430, 1953.
4. В. Г. Левич, Физ.-хим. гидродинамика. Изд-во АН СССР, 1952.
5. А. В. Городыский и Ю. К. Делимарский, Докл. АН СССР, 1 1261, 1957.
6. T. Kambara, S. Tachi, Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 135, 1952.
7. П. Делахей, Новые приборы и методы в электрохимии, ИИЛ, 1957.

UNSTEADY ELECTRODE PROCESSES IN STIRRED MEDIA

I. G. Siver (Moscow)

Summary

Considered in the present paper are unsteady electrode processes at a constant tential in stirred media. Equations describing the dependence of current on the durat of electrolysis for reversible, partially reversible, and completely irreversible proce have been obtained. Ratios describing the relation between the values of the init steady, and limit current densities for irreversible processes have been found. A r serving as the criterion of reversibility for reactions taking place in stirred media also been obtained.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ВЛИЯНИЕ АНГАРМОНИЧНОСТИ КОЛЕБАНИЙ ИОНОВ НА ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ МЕТАЛЛОВ

С. Н. Задумкин

При высоких температурах $T > \theta_D$ начинает играть важную роль ан-моничность тепловых колебаний частиц. Как известно, многие свой-а твердых тел обусловлены именно этим обстоятельством. Например, лонение (в сторону возрастания) величины теплоемкости от ее класси-кого значения, тепловое расширение и тепловое сопротивление кри-ллов и т. п. объясняются асимметрией межатомных сил. Как показы-эт произведенные нами приближенные расчеты, ангармоничность ебаний ионов также влияет заметным образом и на температурную за-имость поверхностного натяжения металлов.

Ангармоничность колебаний ионов и коэф-циент расширения металла. Связь теплового коэффи-нта линейного расширения кристалла α_p с первым коэффициентом ан-моничности колебаний частиц β была найдена в [1—4]. Ниже мы при-им один из возможных выводов формулы для нахождения связи α_p . Разложим потенциальную энергию взаимодействия ионов и электро- в ряд Тейлора по степеням отклонения ζ от положения равновесия $= a$

$$U(r) = U(a) + \zeta\left(\frac{dU}{dr}\right)_{r=a} + \frac{\zeta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a} + \frac{\zeta^3}{3!}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=a} + \ldots, \tag{1}$$

$r = a + \zeta$, a — полупериод металлической решетки. Так как в поло-зии равновесия $(dU/dr) = 0$, то

$$U(r) = U(a) + \frac{\zeta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a} + \frac{\zeta^3}{3!}\left(\frac{d^3U}{dr^3}\right)_{r=a} + \ldots, \tag{2}$$

отенциальная энергия колебаний иона будет

$$\Delta U \equiv U(r) - U(a) = \frac{\zeta^2}{2}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_{r=a} + \frac{\zeta^3}{3!}\left(\frac{d^2U}{dr^3}\right)_{r=a} + \ldots \tag{3}$$

эдовательно, с точностью до членов третьего порядка малости отно-ельно ζ энергию колебаний ангармонического осциллятора можно разить через смещение ζ следующей формулой

$$E(\zeta) = \frac{p^2}{2m} + \frac{\alpha\zeta^2}{2} - \frac{\beta\zeta^3}{3}, \tag{4}$$

$\alpha = (d^2U/dr^2)_{r=a}$ — коэффициент квазиупругой силы, $\beta = -{}^1/_2 (d^3U/dr^3)_{r=a}$ первый коэффициент ангармоничности, p — импульс. авнение колебаний ангармонического осциллятора будет

$$\ddot{\zeta} + \omega^2\zeta = \gamma\zeta^2, \tag{5}$$

$\omega^2 = \alpha/m$ и $\gamma = \beta/m$.

Уравнение (5) является нелинейным уравнением ввиду того, что в и содержится малый член с ζ^2.

Решая это уравнение методом последовательных приближений (в первом приближении член с ζ^2 отбрасывается) и ограничиваясь втор[ым] приближением, получим

$$\zeta \equiv \zeta^{(1)} + \zeta^{(2)} = A \cos(\omega t + \delta) + \frac{\gamma A^2}{6\omega^2} \cos(2\omega t + 2\delta) + \frac{\gamma A^2}{2\omega^2},$$

где A — амплитуда первого, гармонического, приближения. Из (6) нах[о]дим среднюю величину смещения $\overline{\zeta}$ ангармонического осциллятора [от] положения равновесия

$$\overline{\zeta} = \frac{\gamma}{2\omega^2} \overline{A}^2.$$

Так как при высоких температурах $T > \theta_D$ в первом приближении сре[д]няя энергия линейного гармонического осциллятора $\alpha \overline{A}^2/_2 = kT$, то

$$\overline{\zeta} = \frac{\gamma}{\alpha\omega^2} kT.$$

Деля обе части выражения (8) на aT, будем иметь

$$\alpha_p = \frac{k\gamma}{\alpha\omega^2 a} = \frac{k\beta}{a\alpha^2}.$$

Формула (9) показывает, что коэффициент теплового расширения α_p [за]висит линейно от величины первого коэффициента ангармоничности тепловых колебаний частиц твердого тела.

Статистическая сумма и свободная энергия анга[р]монического осциллятора. Для вычисления свободной энер[гии] F_v ангармонического осциллятора найдем статистическую сумму Z [со]стояний в квазиклассическом приближении, оправдывающемся при выс[о]ких температурах, когда ангармоничность колебаний только и им[еет] существенное значение.

Как известно [5], классическим аналогом суммы по состояни[ям] является интеграл по всем координатам и импульсам, который в р[ас]сматриваемом случае представляет собой произведение интегралов, ка[ж]дый из которых относится только к одному осциллятору:

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-E_i(\zeta)/kT]\, dp_i d\zeta_i,$$

где $E_i(\zeta)$ определяется формулой (4).

Так как в выражении (4) член третьего порядка относительно ζ м[ал], то, очевидно, в (10) можно $\exp[\beta\zeta^3/3kT]$ разложить в ряд; после эт[ого] будем иметь

$$Z = \prod_{i=1}^{3N} \frac{1}{h} \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\frac{p_i^2}{m} + m\omega_i^2\zeta_i^2\right)\right] \times$$
$$\times \left\{1 + \frac{\beta\zeta_i^3}{3kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{\beta\zeta_i^3}{3kT}\right)^2 + \ldots\right\} dp_i d\zeta_i.$$

Ограничиваясь при вычислении Z только квадратичным членом отно[си]тельно $1/T$, т. е. членом шестого порядка относительно ζ, получим

$$Z = \left[\frac{kT}{\hbar\omega}(1 + gT)\right]^{3N},$$

где $g = 5k\beta^2/6m^3\omega^6$, или, ввиду того что $\beta = \frac{\alpha_p \alpha a}{k}$ и $\alpha = m\omega^2$, имеем

$$g = \frac{5}{6}\frac{m}{k}(\alpha_p \omega a)^2.$$

основании известной формулы:

$$F = -kT \ln Z \tag{14}$$

формулы (12) для статистической суммы совокупности трехмерных гармонических осцилляторов, находим выражение для свободной энергии одной колеблющейся частицы твердого тела при $kT \gg \hbar\omega$:

$$F_v = -3kT \ln \frac{kT}{\hbar\omega} - 3gkT^2\left(1 + \frac{1}{2}\,gT\right) + E_0. \tag{15}$$

E_0 — свободная энергия при $T = 0$ на один атом металла. Пренебрегая малым членом, квадратичным относительно g, окончательно получим

$$F_v = -3kT \ln \frac{kT}{\hbar\omega} - 3gkT^2 + E_0. \tag{16}$$

Поверхностное натяжение металла при учете ангармоничности колебаний ионов. Коэффициент поверхностного натяжения σ согласно [6] определяется избыточной свободной энергией единицы поверхности металла на границе с вакуумом

$$\sigma = n_s(F_s - F_v), \tag{17}$$

n_s — число частиц на единице поверхности металла; F_v и F_s — свободная энергия одной частицы внутри и на поверхности металла.

Свободную энергию F_s колебаний иона на поверхности металла мы учитываем так же, как в [6], поэтому

$$F_s = \frac{F_v}{f_{kv}}\, f_{ks} + \frac{2F_v'}{f_{kv}}\,\Delta f. \tag{18}$$

сь f_{kv} — координационное число внутри объема положительного иона относительно электрона (или наоборот) согласно принятой в [7] полярной модели металла, f_{ks} — координационное число иона относительно электрона (или наоборот) на плоской сетке, Δf — число недостающих соседей противоположного знака у частицы на поверхности металла, F_v' - свободная энергия колебаний, которую имел бы ион внутри металла, если бы его средняя частота колебаний равнялась $\omega' = \omega / \sqrt{2}$. При $kT > \hbar\omega$

$$F_v' = -3kT \ln \frac{kT}{\hbar\omega} \cdot \sqrt{2} - 3g'kT^2 + E_0'. \tag{19}$$

Подставляя (16) и (19) в (18) и последнее в (17), получим

$$\sigma = -n_s \frac{\Delta f}{f_{kv}} [3kT \ln 2 + 6kT^2 (g' - g) - 2(E_0' - E)]. \tag{20}$$

ость $g' - g$ можно приближенно оценить следующим образом. Грюнайзен [14] показал, что между коэффициентом теплового расширения одноатомных кристаллов и их теплотой сублимации L_0 при $T = 0$ имеет место соотношение:

$$\alpha_p = \frac{\text{const}}{L_0} \cdot C_v, \tag{21}$$

C_v — молярная теплоемкость.

Следовательно,

$$\alpha_p' = \frac{\text{const}}{L_0'} C_v,$$

$$\alpha_p' / \alpha_p = L_0 / L_0',$$

так как при $T \gg \theta_D$ для всех металлов $C_v \approx 6$ *кал / моль · град*. Считая, как в [7], $L_0' = L_0 / 2$, имеем

$$\alpha_p' / \alpha_p = 2. \qquad (22)$$

Из (13) находим

$$g' - g = \frac{5}{6}\frac{m}{k} a^2 (\alpha_p'^2 \omega'^2 - \alpha_p^2 \omega^2) = \frac{5}{6}\frac{m}{k} (\alpha_p \omega a)^2 \left[\left(\frac{\alpha_p' \omega'}{\alpha_p \omega}\right) - 1\right]$$

или, если принять во внимание (20) и $\omega' / \omega = 1 / \sqrt{2}$, получим

$$g' - g = \frac{5}{6}\frac{m}{k} (\alpha_p \omega a)^2. \qquad (23)$$

Подставляя (23) в (20), получим

$$\sigma = -n_s \frac{\Delta f}{f_{kv}} [3kT \ln 2 + 5m (\alpha_p \omega a T)^2 - 2 (E_0' - E_0)]. \qquad (24)$$

Полагая среднюю частоту колебаний частиц равной

$$\overline{\omega}^2 = \frac{\int\limits_0^{\omega_{\text{макс}}} \omega^2 d\Omega}{\int\limits_0^{\omega_{\text{макс}}} d\Omega}, \qquad (25)$$

где $d\Omega = BV\omega^2 d\omega$ — число колебаний в интервале частот ω, $\omega + d\omega$, находим

$$\overline{\omega}^2 = \frac{3}{5}\left(\frac{k}{\hbar}\theta_D\right)^2. \qquad (26)$$

Подставляя значение $\overline{\omega}^2$ в формулу (24) и принимая во внимание, что, согласно [7], $E_0' - E_0 = L_0 / 2$, будем иметь:

$$\sigma = -n_s \frac{\Delta f}{f_{kv}} \left[3kT \ln 2 + 3m \left(\frac{k}{\hbar} \alpha_p a \theta_D T\right)^2 - L_0\right]. \qquad (27)$$

Из этой формулы, пренебрегая зависимостью $\Delta f / f_{kv}$ от температуры, получим

$$\frac{d\sigma}{dT} = -n_s \frac{\Delta f}{f_{kv}} \left[3k \ln 2 + 6mT \left(\frac{k}{\hbar} \alpha_p a \theta_D\right)^2\right] - 2\alpha_p \sigma. \qquad (28)$$

Если принять во внимание естественную шероховатость кристаллической грани, то, как было показано в [7], формулу (27) и (28) следует записать в виде

$$\sigma = -\overline{n_s} \frac{\overline{\Delta f}}{f_{kv}} \left[3kT \ln 2 + 3m \left(\frac{k}{\hbar} \alpha_p a \theta_D \cdot T\right)^2 - L_0\right], \qquad (29)$$

$$\frac{d\sigma}{dT} = -\overline{n_s} \frac{\overline{\Delta f}}{f_{kv}} \left[3k \ln 2 + 6mT \left(\frac{k}{\hbar} \alpha_p a \theta_D\right)^2\right] - 2\alpha_p \sigma, \qquad (30)$$

где $\overline{n_s}$ — среднее число частиц на единице поверхности металла, $\overline{\Delta f} / f$ — средние значения относительного числа недостающих соседей противоположного знака для частицы на поверхности металла. Например, для грани [001] кубической гранецентрированной решетки, согласно [7]

$$\overline{n_s} = 0{,}924 n_{(001)} \quad \text{и} \quad \overline{\Delta f} / f_{kv} = 0{,}201.$$

к показывают формулы (29) и (30), ангармоничность колебаний ионов іяет на поверхностное натяжение двояким образом: во-первых, через іенение энергии колебаний иона и, во-вторых, посредством убыли при расширении кристалла. Необходимо, однако, отметить, что в свя- с рядом сделанных нами упрощающих предположений при выводе армонического члена, квадратичного относительно температуры в рмуле (29) и соответствующего члена в (30), эти формулы позволяют пь ориентировочно оценить вклад ангармоничности тепловых колеба- й частиц в величину поверхностного натяжения и его температурную исимость.

В таблице мы приводим численную оценку отдельных членов в форму- (29) и (30) для некоторых металлов гранецентрированной кубической темы. В таблице A, B, C и a, b, c обозначают соответственно первый, рой и третий члены в формулах (29) и (30).

Экспериментальные значения L_0 мы заимствуем из [8], а также для из [9], коэффициенты расширения взяты из [10], дебаевские температу- —из [11]. Опытные данные по поверхностному натяжению металлов на- взяты из [12], как наиболее достоверные.

алл	T, °K	эрг·см$^{-2}$					эрг·см$^{-2}$ град$^{-1}$				
		A	B	C	$\sigma_{\text{выч.}}$	$\sigma_{\text{эксп.}}$	a	b	c	$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{выч.}}$	$\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_{\text{эксп}}$
g	1243	—74	—19	972	879	923	—0,059	—0,08	—0,031	—0,12	—0,13
u	1473	—85	—17	1180	1078	1100	—0,058	—0,023	—0,030	—0,11	—0,10
b	623	—25	—7,5	495	462	453	—0,040	—0,024	—0,036	—0,10	—0,096

к видно из таблицы, вклад ангармоничности колебаний в $d\sigma/dT$ яв- ется весьма существенным и составляет для Ag и Au почти 50%, а для около 60%.

Следует заметить, что для Ag и Au эти данные являются несколько за- женными, так как из-за отсутствия опытных значений коэффициентов рас- рения в жидком состоянии для этих металлов, мы пользовались их зна- иями в твердом виде при 20° С.

В заключение укажем, что из формулы (27) следует $d^2\sigma/dT^2 < 0$, что олне согласуется с данными экспериментальных измерений [13].

Выводы

1. Предложен простой вывод формулы, устанавливающей связь теп- вого коэффициента расширения металла с первым коэффициентом армоничности колебаний ионов.

2. Показано, что ангармоничность колебаний ионов металла при $T \gg \theta_D$ щественным образом влияет на температурную зависимость поверх- тного натяжения металлов, причем этот эффект для Ag, Au и Pb состав- ет около 50—60% от $\frac{d\sigma}{dT}$.

Кабардино-Балкарский государственный
университет
Нальчик

Поступила
15.IV.1957

ЛИТЕРАТУРА

Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, 1948.
Э. Ферми, Молекулы и кристаллы, 1947.
В. Л. Шмарц, Ж. эксперим. теор. физ., 27, 62, 1954.
Т. А. Канторова, Ж. техн. физики, 26, в. 9, 1956.
Дж. Майер, М. Гепперт-Майер, Статистическая механика, Изд-во, 1952.

6. С. Н. Задумкин, Докл. АН СССР, **101**, 507, 1955.
7. С. Н. Задумкин, Докл. АН СССР, **112**, 543, 1957.
8. E. Rabinowitsch, E. Thilo, Z. phys. Chem., **6**, 298, 1930.
9. Справочник химика, т. II, Изд-во, 1951.
10. H. M. Schadel, C. E. Birchmall, J. Metals, **188**, 1134, 1950.
11. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, Изд-во, 1949.
12. Л. Л. Кунин, Поверхностные явления в металлах, Изд-во, 1955.
13. П. П. Пугачевич, И. П. Алтынов, Докл. АН СССР, **86**, 1952.
14. E. Grüneisen, Verhandl. Dtsch., phys. Gess., **14**, 6, 322, 1912.

THE EFFECT OF THE NON-HARMONIC NATURE OF ION VIBRATIONS ON THE SURFACE TENSION OF METALS

S. N. Zadumkin *(Moscow)*

Summary

A simple formula is suggested which describes the relation between the coeffici of thermal expansion of metals and the first coefficient allowing for the non-harm nature of ion vibrations. It is shown that the non-harmonic nature of the vibration metal ions at $T \gg \theta_D$ exerts a considerable effect upon the variation of the surface tens of metals with temperature, this effect for Ag, Au, and Pb being equal to 50—60 per c of $\frac{d\sigma}{dT}$.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII *1959* *№ 11*

ИЗМЕРЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕТАЛЛОВ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Е. И. Гурович и М. С. Матвеева

Электрохимическая теория коррозии металлов предусматривает на... ие в системах металл — электролит анодных и катодных участков, из ...рых первые являются менее благородными, чем вторые; вследствие ...о анодные участки подвергаются разрушению или растворению в ...тролите.

Исходя из этого основного положения, мы измерили э. д. с. в расплав...ных солях различных металлов в паре с платиной, с целью сопостав...ия величин э. д. с. с коррозионными свойствами.

Многие авторы с различными целями проводили исследования по определению ... в системах, состоящих из двух металлов, помещенных в расплавленную соль ...в расплав солевых смесей.

Так, например, Стерн и Карлтон [1] измерили потенциалы Ag, Cu, Ni, Co и W ...ительно золотого электрода в расплавленном едком натре при 340—600° в от...вие кислорода воздуха (при пропускании в ячейку аргона). Лукс [2] проводил ...дования по определению разности потенциалов между платиной и родием в рас...ах Na_2SO_4 — K_2SO_4 (эвтектика) с добавками Na_2O; Страуманис и Шлехтен [3] ...ли ячейки Ti |расплавленная соль| Pt в расплавленных NaCl и KCl (в вакууме, ...ной среде или с доступом воздуха, кислорода или паров воды в качестве деполя...тора); Ференц [4] измерял электродные потенциалы в расплавленных хлоридах, ...тиновым электродом сравнения, и получил э.д.с. для Ag, Sn, Cu, Pb и Tl; Ве... [5] исследовал влияние газовой фазы на потенциал платины в различных рас...енных электролитах; А. В. Никольская и Я. И. Герасимов [6] изучали систему ...Cl — LiCl (эвтектика)| сплав Cd — Bi с добавками к электролиту $CdCl_2$; Пион... и Монтанелли [7] также проводили измерения э.д.с. между двумя электродами ...плавленных солях и т. д.

Экспериментальная часть

...ами были проведены измерения э. д. с. следующих металлов: Mo, W, Ta, Ag, ..., Fe и Al.

...качестве расплавов были исследованы соли: $NaNO_2$, $NaNO_3$ и эвтектическая ... LiCl — KCl. Первые две соли были взяты для испытания потому, что они входят ...ав теплоносителей, изучавшихся нами [8], а, кроме того, они являются окисляю...; эвтектическая смесь LiCl — KCl была взята как соль, не обладающая окисли...ыми свойствами.

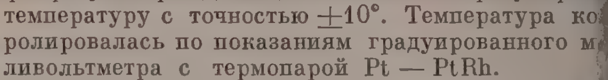
Измерение разности потенциалов между платиной и металлами в расплавлен... олях позволило нам в конечном итоге построить соответствующие электрохими... ряды металлов и сопоставить их с коррозионными данными.

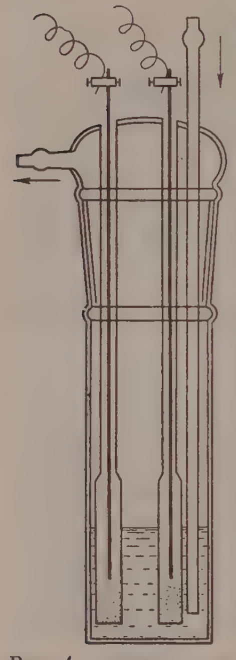
...а рис. 1 представлена схема ячейки для измерения э. д. с. между пла...й и металлами в расплавленных солях. Вся ячейка была выполнена из ...ца. Оба электрода в виде проволоки помещались в кварцевые трубки ...оторым расширением на концах, погружаемых в расплав. Для за...ения диффузии ионов в катодное или анодное пространство конец ...ок, содержащих электроды, заполнялся толченым кварцем (зерно ...5 до 1,0 *мм* диаметром) с последующим оплавлением краев. Стрел... рисунке показывают направление движения газовой фазы (воздух ...аргон).

...ля испытаний были взяты металлы, 99,8—99,99%-ной чистоты.

Соли для исследования были химически чистые, а LiCl, кроме то высушивался прокаливанием в смеси с NH_4Cl. Эвтектическая сме LiCl — KCl была заготовлена для всех предполагаемых испытаний и хранялась в эксикаторе.

Электрическая схема установки для измерения э. д. с. в наших исс дованиях была обычная. В качестве измерительного прибора был при нен потенциометр типа ППТВ-1, а зеркальный гальванометр, чувст тельностью $7{,}6 \cdot 10^{-6}$ V служил нуль-инструментом. Ячейка помещала в тигельную печь с терморегулятором, дающим возможность регулиров


температуру с точностью $\pm 10°$. Температура ко ролировалась по показаниям градуированного м ливольтметра с термопарой Pt — PtRh.


Рис. 1. Ячейка для измерения э.д.с.

Значения э. д. с. в вольтах замерялись для ка дого случая в течение 6 час. Первые 3 часа эти из рения производились через каждые 5 мин., а зат по мере достижения некоторого постоянного уров через каждый час.

Исследования проводились при пропускании в расплав воздуха или аргона, которые подвергал очистке и сушке по схемам:

для воздуха: концентрированная H_2SO_4 —$CaCl_2$ — P_2O_5 — $CaCl_2$;

для аргона: раствор пирогаллола — конце рированная H_2SO_4 — $CaCl_2$ — P_2O_5 — стружки (при 600°) — $CaCl_2$.

Скорость пропускания газов равнялась ~ $см^3/мин$, что вполне обеспечивало аэрацию 6—8 расплавленной соли.

Испытуемые электроды перед погружением электролит всякий раз механически зачищались хатным напильником.

В целях достижения воспроизводимости резу татов опыты проводились по 2—3 раза.

Для каждого испытуемого металла было пол но по шести кривых «э. д. с.— время»: 1) в Na (при пропускании воздуха, 360°); 2) то же (при попу нии аргона, 360°); 3) в $NaNO_3$ (при пропускании во ха, 360°); 4) то же (при пропускании аргона, 3 5) в LiCl — KCl (при пропускании воздуха, 630°) и 6) то же (при про кании аргона, 630°).

Характер полученных кривых дает некоторое основание для об нения механизма поведения металла в процессе измерения.

При пропускании воздуха вначале образуется тонкая, окисная п ка, она растет в своей толщине, а затем либо более или менее прочно сируется на металлической поверхности, либо осыпается, после вновь начинает расти. Эти процессы можно наблюдать по ходу кр э. д. с. Таким образом, в зависимости от характера металла и распл в котором он находится, образуются пленки рыхлые, осыпающиеся более или менее прочные.

При пропускании в расплав аргона (или другого инертного газа) п ки также образуются, очевидно, у нитрата и нитрита за счет разлож их и выделения свободного кислорода, а для смеси хлоридов — за образования хлористых соединений. В последнем случае возможно т участие в образовании и росте пленки и того кислорода, который об всегда находится на металлической поверхности в виде тонкой, сте видной, оксидной пленки.

При пропускании аргона, однако, эти пленки значительно тон а процесс их роста несравнимо медленнее, чем в случае пропускания

рода, что можно видеть как по характеру кривых э. д. с., так и непосредственно на металлической поверхности после испытания.

Рассмотрение отдельных кривых э. д. с. позволяет установить так, что со временем, как правило, наступает равновесное состояние за ет стабилизации роста пленки, ее толщины и структуры.

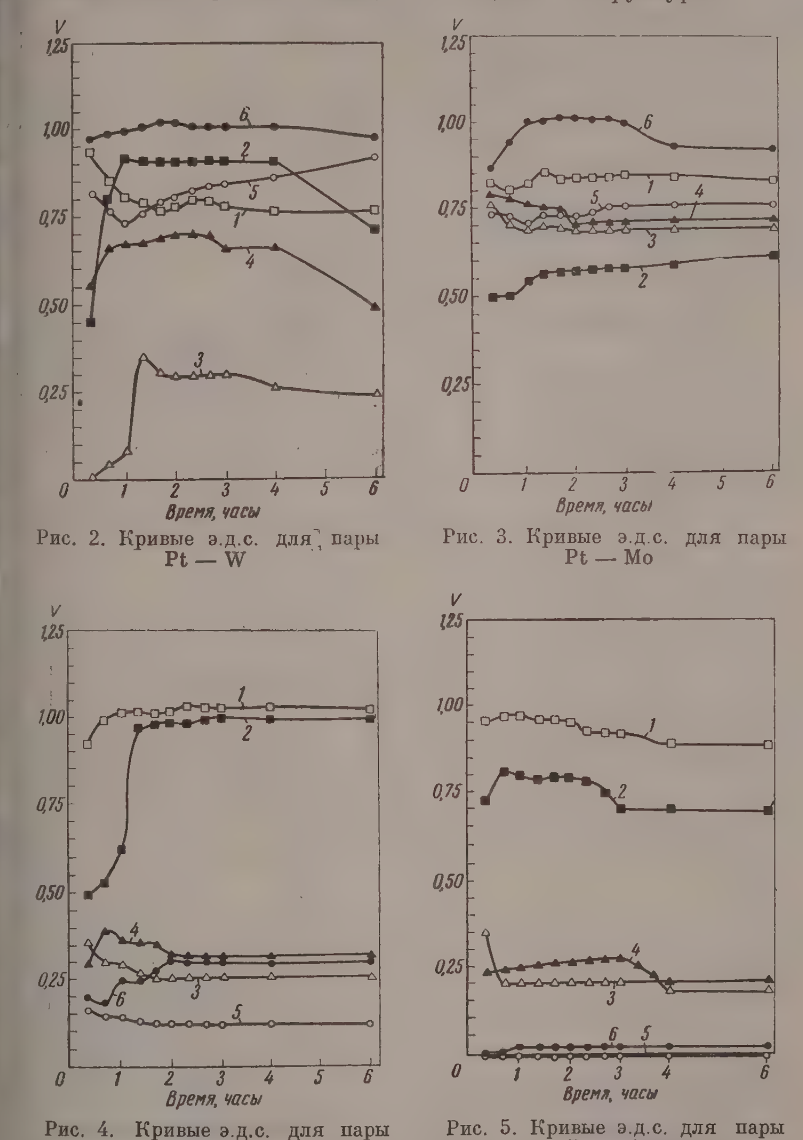


Рис. 2. Кривые э.д.с. для пары Pt — W

Рис. 3. Кривые э.д.с. для пары Pt — Mo

Рис. 4. Кривые э.д.с. для пары Pt — Ta

Рис. 5. Кривые э.д.с. для пары Pt — Ag

Опыты с аргоном, естественно, дают картину, более близкую к истинному значению э. д. с. для Pt — Me, так как поверхность металла здесь значительно меньше окислена, чем это имеет место при пропускании воздуха, когда поверхность металла всегда более или менее окислена.

На рис. 2—9 приведены кривые э. д. с. для гальванических пар Pt — W, Pt — Mo, Pt — Ta, Pt — Ag, Pt — Cu, Pt — Ni, Pt — Fe и Pt — Al, сгруппированные по признаку испытуемых металлов. Для каждого

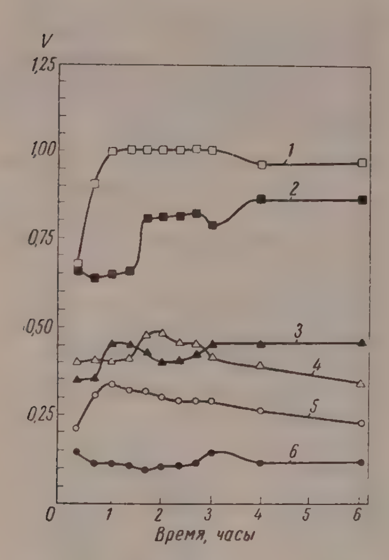


Рис. 6. Кривые э.д.с. для пары Pt — Cu

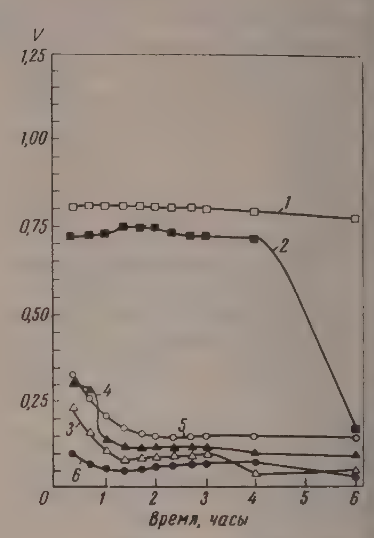


Рис. 7. Кривые э.д.с. для пары Pt — Ni

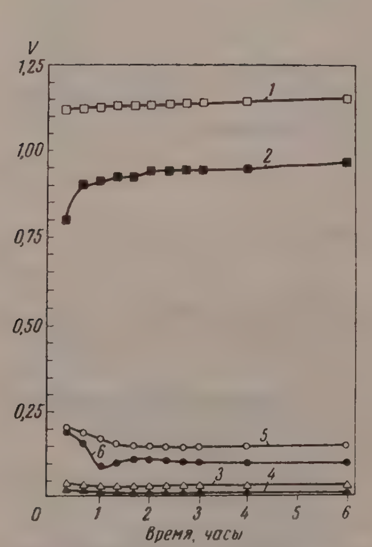


Рис. 8. Кривые э.д.с. для пары Pt — Fe

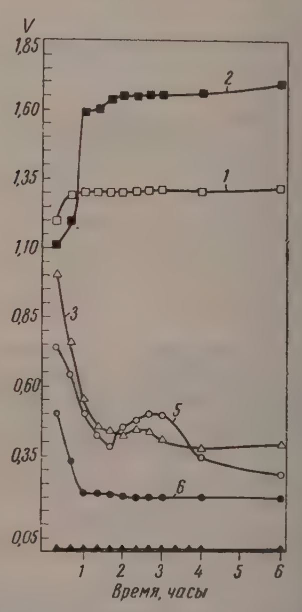


Рис. 9. Кривые э.д.с. для пары Pt — Al

галла здесь даны кривые э. д. с. в расплавах: $NaNO_2$, $NaNO_3$ и эвтектикой смеси $LiCl—KCl$, как при пропускании аргона, так и в присутствии кислорода воздуха.

При сопоставлении кривых э. д. с., относящихся к обработке расплаз аргоном, с кривыми, характеризующими э. д. с. при пропускании здуха, можно видеть, что в некоторых случаях первые располагаются графиках выше, чем вторые, а в иных сучаях, наоборот, вторые — выпервых. Указанные обстоятельства характеризуют тот или иной мел более или менее положительным для той или иной среды.

Для расплава $NaNO_3$ почти все металлы при пропускании воздуха ют э. д. с. выше, чем при пропускании аргона, т. е. обработка расплавоздухом ведет к понижению благородных качеств испытуемого мела.

Для расплава $NaNO_2$ часть металлов, подвергшихся испытаниям, именее благородный потенциал своей поверхности; другая же часть исганных металлов, наоборот, оказалась более благородной в расплаве пропускании воздуха, чем при пропускании аргона (кривые э. д. с. случая с аргоном располагаются здесь выше кривых э. д. с., относяхся к испытаниям с пропусканием воздуха).

Что же касается расплава $LiCl—KCl$, то, за исключением W и Al, вох случаях имеет место обратная картина по сравнению с $NaNO_3$, е. кривые э. д. с. при пропускании аргона в расплав при испытаниях сполагаются выше кривых, относящихся к испытаниям с пропусканием здуха, что говорит об облагораживании металлических поверхностей пропускании в расплав воздуха, тогда как обработка расплава аргоном ижала благородные качества поверхности металлов.

Все эти рассуждения и факты, естественно, связаны с пленкообразовам на металлических поверхностях, чем и объясняются явления облааживания и, наоборот, активирования поверхностей металлов.

При внешнем осмотре металлов после их испытания в расплавах $NaNO_3$ $NaNO_2$ можно установить, что некоторые металлы образуют указанные ше пленки. Характер этих пленок различен; так, например, Ni и Fe от пленки воронения, довольно плотные при пропускании в расплав она, но несколько рыхлые — при пропускании воздуха. Медь на своей ерхности образует толстую пленку окиси, зеленого цвета, а алюминий т серую рыхлую пленку своей окиси. Что же касается других испытаннами металлов, то для указанных расплавов на их поверхности обуются очень тонкие, более или менее окрашенные пленки. Испытания аллов в смеси хлоридов показало также, что на поверхности металлов азуются пленки.

Из рассмотрения отдельных кривых на графиках можно видеть, что чале измерений кривые либо возрастают, либо опускаются, однако ьшинство из них через некоторое время принимает направление, ее или менее параллельное оси абсцисс, т. е. начальная поверхность алла в некоторых случаях является более благородной, чем это имеет то по истечении некоторого времени. В других же случаях, наоборот, альная поверхность металла оказывается менее благородной, чем похность, обработанная расплавом в течение какого-либо времени. Иначе оря, металлы могут иметь поверхность, более благородную, чем похность их окисных и другого рода пленок, и, наоборот, окисные пленки ут быть более благородными, чем их основа — металл.

Иногда кривая э. д. с. имеет вид синусоиды. Такие случаи возможны, да пленка, образовавшаяся на поверхности металла, утолщаясь со менем, становится рыхлой, например, медь в $NaNO_3$ (воздух или ар) или медь в хлоридах (воздух), наступает критический момент, когда гущая пленка осыпается, и тогда э. д. с. вновь приближается к своему воначальному значению, затем пленка вновь начинает расти и т. д.

Так как кривые э. д. с. почти не имеют резких изломов, то напраши-

вается вывод: состав оксидной или какой-либо иной пленки может меня[ть]ся лишь постепенно.

На основании измеренных э. д. с. были построены ряды э. д. с. мета[л]лов для тех или иных расплавленных электролитов как при пропускан[ии] в них воздуха, так и при обработке их аргоном. Указанные электрохим[и]ческие ряды металлов построены по убывающему значению потенциал[а] испытанных нами металлов, т. е. от более положительного значения [по]тенциала к более отрицательному.

Электрохимические ряды металлов для различных расплавленн[ых] электролитов были построены рядом авторов. Ниже мы сопоставля[ем] данные этих авторов с полученными нами результатами. При сравнен[ии] указанных электрохимических рядов следует учитывать: во-первых, [что] указанные авторы (см. табл. 1) применяли расплавленные среды неско[ль]ко отличные от сред, исследованных нами, во-вторых, что методика [из]мерений э. д. с. также была отличной от принятой нами — измерен[ия]

Таблица [1]

Расплав	Газ	t, °C	Ряды	Автор
$NaNO_3$	Ar	360	Fe > Ni > Ag > W > Ta > Cu > Al > Mo	Наши да[н]ные
	Возд.	360	Al > Fe > Ni > Ag > Ta > Cu > W > Mo	
Хлорид + KNO_3	Возд.	340	Ni > Cu > Ag 0,94 ⇄ 0,92	[9]
$LiCl - KCl$	Ar	630	W > Ni > Mo > Ag > Cu > Ta > Fe > Al	Наши да[н]ные
	Возд.		Ni > Mo > Ag > W > Cu > Fe > Ta > Al	
Индивид. хлориды	Возд.	500 700	Ag > Cu > Al Ag > Cu > Fe > Ni > Al	[10]
$NaCl - KCl - SrCl_2$	Возд.	700	Ag > Ni > Cu > Al	[10]
$NaCl - AlCl_3$	Возд.	700	Ni > Cu > Ag > Al 1,45 ⇄ 1,46	[10]
$NaCl$	Хлор	880	Mo > Ni > Ta > Ag > W > Fe > Cu > Al	[11]

производились либо с хлорным электродом, либо со стеклянными пер[е]городками, либо данные получались путем измерения потенциалов ра[з]ложения, и, наконец, в-третьих, построенные этими авторами ряды со[дер]жали лишь частично те металлы, которые были исследованы нами. [Тем] не менее, представленная ниже таблица ясно показывает почти пол[ное] совпадение сравниваемых рядов.

Сопоставление полученных электрохимических рядов с коррози[он]ными данными также приводит к выводу о применимости электрохими[-]

Таблица 2

Среда	t, °C	Ряды или коррозионные данные, г/м² час		
$NaNO_3$ (воздух)	360	Al > Fe > Ni > Ag > Ta > Cu > W > Mo		
Коррозия	350	Fe > Дюраль > Ni > Ta > Cu > W > Mo + 1,2 — 0,64 — 0,08 — 3 — 7,2 — 800 — 1500		
$LiCl - KCl$ (воздух)	630	Ni > Mo > Ag > W > Cu > Fe > Ta > Al		
Коррозия				
KCl	860	Ni 2,1	Углер. сталь 5,2	Cu 5,8
$NaCl$	880	Ni 3,1	Углер. сталь 4,1	Cu 13,4
$LiCl$	650	Ni 8,7	Углер. сталь 14,2	Cu 21,0

ıх измерений для характерист ки коррозионных процессов, протеющих в расплавл нных солях на металлических поверхностях.

В табл. 2 приведены данные, характеризующие коррозию металлов расплавах; рядом с этими данными для сопоставления указаны соотствующие электрохимические ряды. Коррозионные данные были почены нами ранее [12, 13], а сведения, относящиеся к коррозии танта-, вольфрама и молибдена в расплаве $NaNO_3$; были получены недавно еще не опубликованы.

Указанные сопоставления коррозионных данных и электрохимических дов позволяют производить выбор и комбинировать металлы при конуировании различной аппаратуры для работы с различными расплавнными солями. Например, если требуется выбрать металл для аппарары, в которой будет обрабатываться расплавленный $NaNO_3$, то выбор от можно произвести по электрохимическому ряду в этой расплавлений соли, где видно, что наиболее устойчивым металлом при аэрации сплава воздухом является алюминий, затем железо и т. д. (табл. 3).

Таблица 3

Расплав	Газ	Ряды потенциалов
LiCl — KCl (эвтектика)	Ar	W > Ni > Mo > Ag > Cu > Ta > Fe > Al
	Возд.	Ni > Mo > Ag > W > Cu > Fe > Ta > Al
$NaNO_3$	Ar	Fe > Ni > Ag > W > Ta > Cu > Al > Mo
	Возд.	Al > Fe > Ni > Ag > Ta > Cu > W > Mo
$NaNO_2$	Ar	Ag > Ni > Fe > Cu > Ta > Al > Mo > W
	Возд.	Ag > Ni > Fe > Cu > Al > Ta > Mo > W

В расплаве LiCl — KCl при пропускании аргона можно комбинироть такие металлы, как W с Ni или Mo, но W с Cu уже не рекомендуется, ледствие относительно большой разности потенциалов, возникающей ои подобной комбинации. В этом случае медь, являясь анодом, при вольрамовом катоде будет сильно корродировать. Подобные рассуждения ожно вести при рассмотрении других комбинаций металлов в тех или ых расплавах.

Выводы

1. Изучены э. д. с. металлов Mo, W, Ta, Ag, Cu, Ni, Fe и Al в расплавнных $NaNO_3$, $NaNO_2$ и эвтектической смеси LiCl — KCl при пропускаи в расплав аргона или воздуха.

2. Показано сходство электрохимических рядов с таковыми у других торов.

3. Показана возможность изучения коррозионных процессов в расавленных солях методами электр химических измерений.

4. Построенные электрохимические ряды дают возможность выбить и комбинировать металлы при конструировании аппаратуры для аботы с различн ми расплавленными солями.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
10.I.1958

ЛИТЕРАТУРА

. K. H. Stern a. J. K. Carlton, J. Phys. Chem., 54, 965, 1954.
. H. Lux, Z. Elektrochem., 45, 303, 1939.
. M. E. Straumanis a. A. W. Schlechten, J. Electrochem. Soc., 102, 131, 1955.
. E. Ferenc, Magyar kem. folyóirat, 50, 113, 1944.

5. P. J. Vecino, An. Real soc. esp. fis. y quim., B 49, 501, 1953.
6. А. В. Никольская и Я. И. Герасимов, Ж. физ. химии, 28, 713, 19
7. R. Piontelli a. G. Montanelli, J. Chem. Phys., 22, 1781, 1954.
8. Е. И. Гурович и Г. П. Штокман, Ж. прикл. химии, 30, 1547, 19
9. Ю. К. Делимарский и И. Д. Панченко, Укр. хим. ж., 19, 47, 19
10. Ю. К. Делимарский, Ж. физ. химии, 29, 28, 1955.
11. Н. И. Тугаринов, Исследование коррозии металлов в расплавленных лях, Диссертация, Москва, 1953.
12. Е. И. Гурович, Ж. прикл. химии, 27, 425, 1954.
13. Е. И. Гурович, Ж. прикл. химии, 29, 1358, 1956.

MEASUREMENT OF THE POTENTIALS OF METALS IN SALT MELTS

E. I. Gurovich **and** ***S. M. Matveeva*** *(Moscow)*

Summary

The potentials of the metals Mo, W, Ta, Ag, Cu, Ni, Fe and Al with respect to t platinum electrode have been investigated in melten $NaNO_3$, $NaNO_2$ and the eutec mixture LiCl-KCl, argon or air being passed through the melt.

The electrochemical series obtained were shown to be similar to those of other a thors. Corrosion processes were shown to be capable of investigation with the aid of electi chemical measurements. The electrochemical series set up enable one to select a combine metals in designing apparatus dealing with various melten salts.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

МЕТОДЫ И ТЕХНИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ

АДИАБАТИЧЕСКАЯ ОБОЛОЧКА КАЛОРИМЕТРА

Т. А. Колач и В. Б. Зенкевич

В калориметрической практике часто приходится учитывать теплообмен калори..ра с окружающей средой. Для уменьшения поправки на теплообмен желательным ..яется проведение опытов в калориметре с адиабатной оболочкой. Однако автома..еское поддержание равенства температур двух сред является довольно трудной ..чей. При повышенных требованиях к точности эксперимента приходится приме..ь устройства, изготовление и наладка которых довольно сложны [1—3]. Ниже ..водится описание установки, изготовленной полностью на основе серийно выпу..емых приборов и позволяющей автоматически поддерживать адиабатические ус..ия проведения опыта. Установка длительное время успешно использовалась в Мо..вском энергетическом институте при изучении теплоемкости жидкости при атмос..ном давлении в интервале температур 20—120° С.

Калориметр соответствующей конструкции K (см. рисунок) погружается в жидко..ый термостат типа ТС-24 производства завода «Платиноприбор». Применялся кало..етр емкостью 450 *мл*, аналогичный описанному в [4]. Выбор термостатной жидко.. определяется температурным интервалом. В опытах применялось трансформатор.. масло. Электрическая схема термостата ТС-24 была видоизменена. В цепь малого ..евателя термостата H_2 поставлен реостат R сопротивлением 300 Ω. Таким обра.. оба нагревателя термостата стали регулируемыми. Для включения малого нагре..ля использовалось фотоэлектронное реле ФЭР-6 Ереванского завода «Точэлектро..бор».

Контроль работы схемы осуществлялся при помощи амперметра A, поставленного ..зрыв провода, ведущего от клеммы 7 к нагревателям. Остальные части схемы тер..тата остались без изменения. Срабатывание контактов фотореле происходит в за..имости от положения луча света, отраженного от зеркальца чувствительного галь..ометра типа М25/3, связанного с трехспайной дифференциальной термопарой, ..а группа спаев которой находится в термостате, другая — в калориметре.

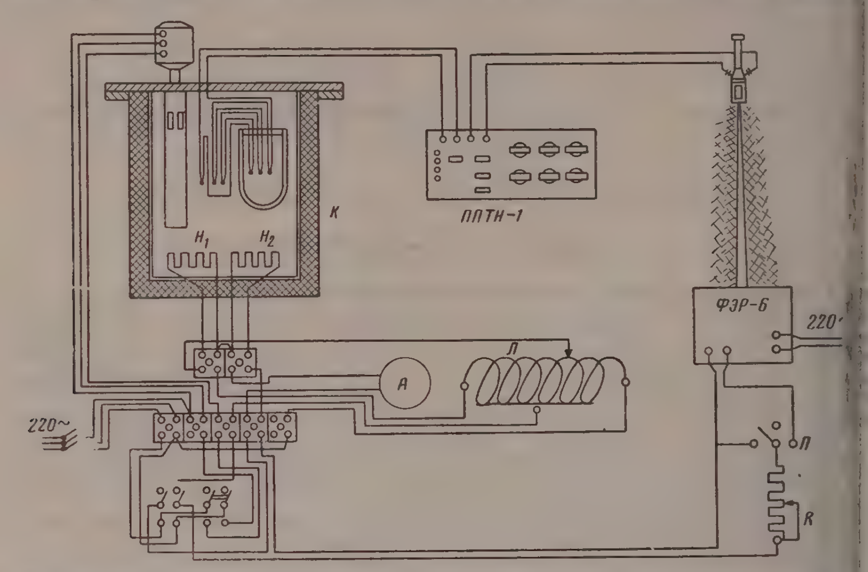
В начальный период опыта мощность нагревателя H_1 термостата при помощи ла..торного автотрансформатора $Л$ подбирается такой, чтобы при выключенном вто.. нагревателе термостата H_2 разность температур между калориметром и термо..ом медленно увеличивалась в сторону относительного повышения температуры ..лориметра. Затем, изменяя сопротивление R, подбирают мощность нагревателя тер..тата H_2 так, чтобы при совместной работе обоих нагревателей рост температуры ..рмостате опережал температурный ход калориметра. Температуру в термостате ..авливают близкой к температуре калориметра и переключателем $П$ включают ..такты фотореле.

Относительное повышение температуры в калориметре вызовет смещение свето.. луча гальванометра и включение нагревателя H_2, который останется включенным ..озвращения луча в прежнее положение. При соответствующем подборе сопротив..ия R и напряжения на автотрансформаторе отклонения луча будут значительно ..ьше ширины светового блика, поэтому включение контактов реле в обратную сто..у не происходит. Если по условиям опыта темп повышения температуры калори..а в главном периоде высок, желательно с началом ввода тепла несколько увели.. мощность нагревателя термостата H_1, но так, чтобы ход термостата с одним нагре..лем H_1 был по-прежнему меньше температурного хода калориметра.

Наличие в схеме потенциометра ППТН-1 позволяет поддерживать не только ..енство температур калориметра и оболочки, но и любую заданную разность тем..тур между ними. Это часто желательно с целью компенсации отвода тепла в окру..щую среду за счет выступающих частей калориметра (термометр, провода и т. п.) .., напротив, для отвода тепла мешалки и других побочных процессов. В наших ..тах, изменяя при помощи потенциометра задание, удавалось довольно быстро ..обрать такую разность температур, при которой ход калориметра в начальный ..иод опыта отсутствовал (измерения велись с точностью 0,001° С). Отклонения от ..новленной разности температур даже в главном периоде были меньше ± 0,01° С.

Ввиду того что с подъемом температуры в калориметре несколько возрастает от.. тепла по частям калориметра, выходящим из термостата, заданная разность тем-

пературы при помощи ППТН-1 изменялась равными долями за время опыта на 2— первоначальной величины. Это приводило к тому, что и в конечном периоде опыта пературный ход калориметрической системы не превышал 0,0002 град./мин. (в большинстве опытов вообще не наблюдался). Поправка на теплообмен [1] даже в наиме



благоприятных случаях не превышала 0,1% наблюдаемого изменения температуры, тогда как при работе с тем же калориметром по изотермическому методу [4] она доходила до 3%. Наличие охлаждающего змеевика в термостате ТС-24 позволяет работать и при температурах несколько ниже комнатной.

Аналогичная схема может быть применена и для поддержания постоянства температуры в термостате.

Московский энергетический институт

Поступила 9.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Попов, Термометрия и калориметрия, 1954.
2. W. W. Cleland, R. S. Harding, Rev. Scient. Instrum., 28, № 9, 1[illegible]
3. В. В. Ахачинский, В. П. Маширев, «Приборы и техника экспери[illegible] та», № 5, 1958.
4. Т. А. Колач, В. В. Зенкевич, Изв. Высших учебных заведений, «Энергетика», № 9, 1958.

ADIABATIC SHELL FOR CALORIMETERS

T. A. Kolach and *V. B. Zenkevich* (*Moscow*)

Summary

An arrangement for commercially produced instruments is described, which with an accuracy of 0.01°C maintain a required temperature difference between the thermostat and the calorimeter.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ЭЛЕКТРОННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ БЫСТРОГО СНЯТИЯ ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ КРИВЫХ

А. Т. Васько и Д. П. Зосимович

Исследование зависимости потенциал — плотность тока широко применяется для ...чения электрохимических процессов. Однако, ввиду наличия недостатков мето...и и техники эксперимента, а также сложности самой природы электрохимического ...цесса установить точно зависимость между величиной поляризации и плотностью ... сложно. Поэтому экспериментальные данные различных авторов весьма противо...твы [1—3].

Ошибки, связанные с изменением поверхности электрода, могут быть устранены ... значительном увеличении скорости снятия поляризационных кривых. Однако

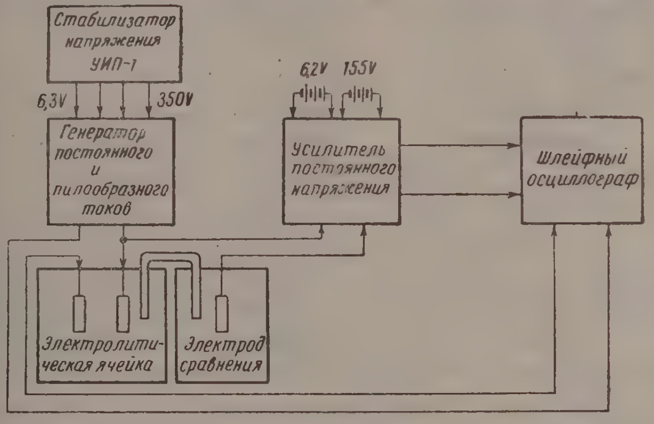


Рис. 1. Блок-схема установки для быстрого снятия поляризационных кривых

...ма значительного увеличения скорости снятия указанных кривых следует избе..., так как некоторая часть тока, проходящего через электролитическую ячейку, ...ачивается на заряжение двойного электродного слоя, причем эта часть тока уве...ивается с уменьшением времени снятия кривой.

А. Т. Ваграмяном [4] была разработана установка для снятия поляризационных ...вых с высокой скоростью. Принцип действия прибора основан на том, что иссле...лый электрод поляризуется от электромеханической поляризующей установки ...м, возрастающим по определенному закону до некоторого значения, и на фото...нке одновременно фиксируется изменение поляризации.

В настоящей работе приводится описание схемы и конструкции оригинальной ...тронной установки для снятия поляризационных кривых.

Блок-схема установки изображена на рис. 1. Как видно из рисунка, на электро...ческую ячейку подается от инфранизкочастотного генератора пилообразный ток. ...ряжение между исследуемым электродом и электродом сравнения усиливается ... помощи усилителя постоянного напряжения и затем регистрируется шлейфовым ...ллографом. При помощи последнего также записывается характер и величина ...ризующего тока. Генератор пилообразного тока и усилитель постоянного напря...ия питаются от источников постоянного тока, которые описываются ниже.

Измерительная ячейка для быстрого снятия поляризационных кривых (рис. 2) ...дставляет собой стеклянный сосуд *2*, герметически закрытый крышкой *6*. В крышке ...ится катод *3* и термометр *7*. Собственно катодом является торцевая часть платино... проволоки, покрытой исследуемым материалом. Катодное пространство отделено ...нодного перегородкой *4*. В качестве анода используется платиновая проволока *10*.

Образующиеся в процессе электролиза газы отводятся при помощи трубок 5
Для устранения деполяризации через трубку 1 подводится водород или инертный
которые распыляются стеклянным фильтром 11. Носик электролитического клю
идущего к каломельному электроду, подведен к катоду 3.

Как уже указывалось, на электролитическую ячейку подается ток от инфра кочастотного генератора пилообразного тока. Схема электронной поляризующей новки основана на заряде конденсатора идеальном случае, неизменным током од направления (прямой ход развертки) и о в идеальном случае, на мгновенном раз этого конденсатора (обратный ход развер [5, 6].

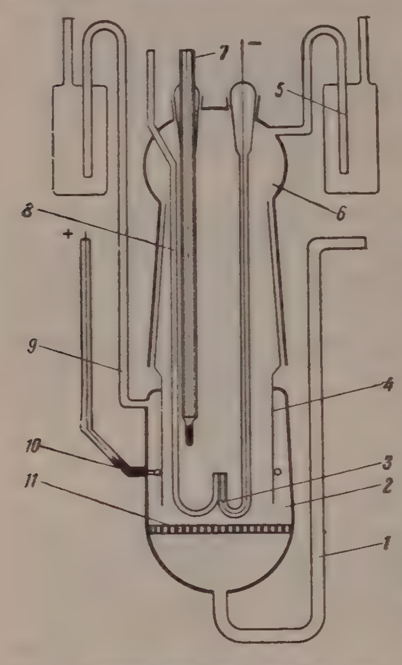


Рис. 2. Измерительная ячейка для быстрого снятия поляризационных кривых

На рис. 3 изображена принципиал схема инфранизкочастотного генератора п образного тока. Как видно из схемы, нератор пилообразного тока состоит из каскадов. Первый каскад представляет с генератор пилообразного напряжения. рой каскад является усилителем тока вертки.

Генератор пилообразного напряж построен на линеаризирующем пентоде $Л_1$ на тиратроне $Л_2$. Линейное изменение на жения на конденсаторе C_1, C_2 или C_3 п чается при заряде его через пентод $Л_1$. включении схемы конденсатор начинает б ро заряжаться через пентод от источника тания. По мере увеличения напряжения конденсаторе напряжение на тиратроне та возрастает. Когда напряжение на после становится равным напряжению зажига тиратрона, цепь замыкается, и конденс разряжается через тиратрон. После конденсатор опять заряжается, тиратрон ва гаснет, и весь процесс повторяется сн ла. Изменением емкости конденсатора C_1 или C_3 и величины сопротивления R_4 – можно управлять частотой генерируемого пряжения. При помощи сопротивлений и R_{10} задается напряжение смещения на с тиратрона $Л_2$. Благодаря включению со тивления $R_4 + R_5$ и наличию вследствие обратной связи, схема мало чувствительна к смене ламп и изменению напряж источников питания.

Понятно, что ток от генератора можно отбирать только после усиления. следнее осуществляется при помощи усилителя постоянного тока, построенног

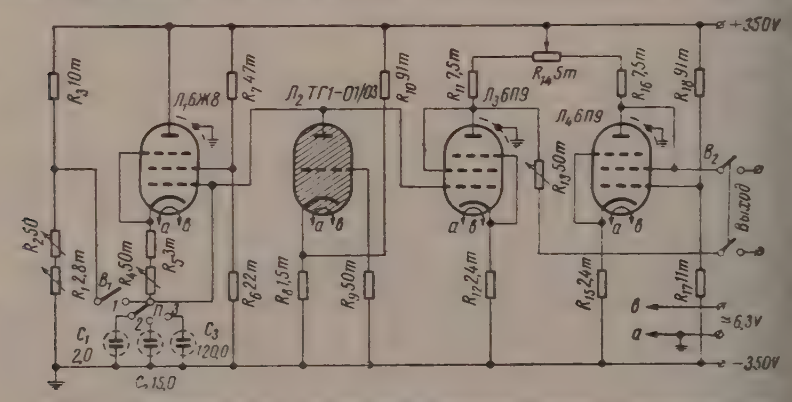


Рис. 3. Принципиальная схема инфранизкочастотного генератора пилообразного тока

мостовой схеме с параллельным питанием и анодной нагрузкой. Плечами моста ляются два пентода $Л_3$ и $Л_4$, работающих в триодном включении, и два сопро ления R_{11} и R_{16}. Так как нагрузочные сопротивления значительно больше сопро

я измерительной ячейки, то выходной ток, изменяющийся по пилообразному ну, практически не зависит от изменения сопротивления ячейки. Разбалансируя при помощи переменного сопротивления R_{14}, можно перемещать развертку в аемом направлении относительно оси абсцисс.

От описываемого генератора можно также отбирать постоянный ток, что позво- регистрировать кривые потенциал—время.

Переключение работы генератора с постоянного тока, величина которого уста- ивается переменными сопротивлениями R_1 и R_2 на пилообразный ток, осуществ- ся выключателем B_1. Выключатель B_2 используется при снятии осциллограммы

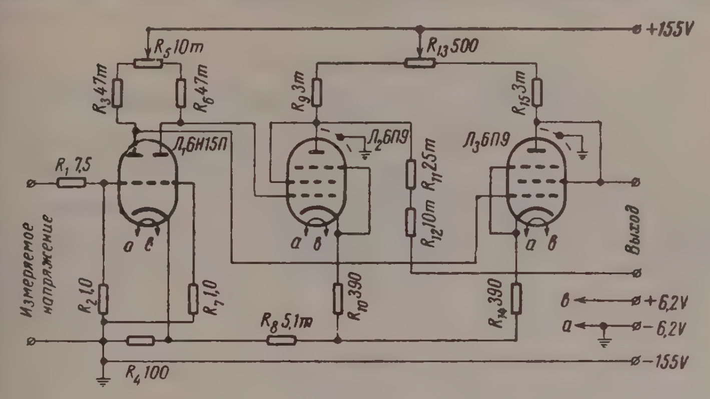


Рис. 4. Принципиальная схема усилителя постоянного напряжения

ючения и выключения. Грубая установка частоты развертки осуществляется пере- ателем $П$. При помощи переменного сопротивления R_4 частота развертки изме- ся плавно. Амплитуда пилообразного тока изменяется сопротивлением R_{13}.

Анодное и накальное напряжения подаются от стабилизатора типа УИП-1.

Инфранизкочастотный генератор дает возможность отбирать пилообразный ток ксимальной амплитудой тока в 6,3 mA. При помощи описанного генератора можно стрировать поляризационные кривые с продолжительностью снятия кривой —56 сек. Этой же установкой можно пользоваться как стабилизатором постоян- тока величиной до 6,3 mA.

Как уже указывалось, напряжение между исследуемым электродом и электродом нения усиливается при помощи усилителя напряжения. Прибор, схема которого ражена на рис. 4, состоит из двух каскадов, роенных по мостовой схеме параллельного ба- а: первый — на сдвоенном триоде $Л_1$; второй— вух пентодах $Л_2$ и $Л_3$ в триодном включении. ансировка первого каскада осуществляется при щи переменного сопротивления R_5, второго —

Анодное и накальное напряжения подаются ккумуляторных или сухих батарей. Для пита- анодных цепей может быть также исполь- н электронный стабилизатор.

Регистрация усиленного напряжения осуществ- ся шлейфовым осциллографом типа МПО-2. измерения указанного напряжения исполь- ся шлейф с максимально допустимым током в А. Шлейф на 10 mA применяется при записи ха- ера подаваемого на ячейку тока. Для точного из- ния частоты изменения пилообразного тока, одящего через электролитическую ячейку, на один из шлейфов подается известной частотой от генератора типа ЗГ-10. В качестве примера на рис. 5 при- на катодная поляризационная кривая, снятая на никелевом электроде в пере- о-кислом электролите [7] для получения никель-вольфрамовых сплавов. Состав тролита:

η, V
1,5
1,0
0,5
0
20
40
60 i A/дм²

Рис. 5. Катодная поляризационная кривая, снятая на никелевом электроде при электроосаждении никель-вольфрамовых сплавов из перекисно-кислого электролита

никель в виде сульфата никеля	87 г/л;
вольфрам в виде вольфрамата натрия	15 г/л;
перекись водорода (30%)	— 7 мл/л;
серная кислота	до pH = 1,6.

одолжительность записи указанной кривой — 30 сек.

Как видно из рисунка, применение автоматически регистрирующей установ, быстро фиксирующей колебания потенциала, дает возможность установить дейст тельный ход кривой, характеризующей зависимость потенциал — плотность то, что было бы невозможно при использовании обычного компенсационного метод

Авторы считают своей приятной обязанностью выразить благодарнс Ю. И. Самойленко за ценные советы по разработке электронных схем.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической химии
Киев

Поступило
19.III.1958

ЛИТЕРАТУРА

1. О. А. Есин, А. И. Левин, Ж. общ. химии, 5, 1302, 1936.
2. В. П. Машовец, Ж. прикл. химии, 23, 66, 1950.
3. С. В. Горбачев, А. Измайлов, Ж. физ. химии, 25, 1384, 1951.
4. А. Т. Ваграмян и З. А. Соловьева, Методы исследования про сов электроосаждения металлов, Изд-во АН СССР, М., 1955.
5. А. М. Бонч-Бруевич, Применение электронных ламп в эксперименталь физике, Гос. изд-во технико-теор. литерат., М., 1955.
6. А. Г. Соболевский, Электроннолучевой осциллограф, Госэнергоиз М.— Л., 1956.
7. А. Т. Васько и Д. П. Зосимович, Сов. авт. свид., № 112306, 1957; Б изобр., № 4, 77, 1958.

ELECTRONIC INSTALLATION FOR RAPID PLOTTING OF POLARIZATION CURVES

***A. T. Vasko* and *D. P. Zosimovich* (*Kiev*)**

Summary

Described in the present paper is an electronic installation intended for rapid p ting of polarization curves. The essence of its block diagram is that sawtooth cur is applied to an electrolytic cell from an infra-low-frequency generator. e voltage between the electrode studied and a reference electrode is amplified by a c stant voltage amplifier and then recorded by a bifilar oscillograph. The installation also be used for plotting potential-time curves.

ДИСКУССИЯ

ОПРОСУ ОБ «АБСОЛЮТНЫХ» АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И СИЛИКАТОВ

В. Ф. Киселев и К. Г. Красильников

Используя известные представления о процессах конденсации кремневых кислот, ы [1, 2] приняли схему строения поверхности силикагеля, согласно которой каж- том кремния на поверхности связан с одной OH-группой *. Число OH-групп, дящихся при этом на единицу поверхности, было вычислено в [3]. В случае кри- ического кварца соответствующие данные были получены из рассмотрения пло- ей различных его кристаллографических сечений [4, 5]. В работе [6] эти расчеты повторены и уточнены, причем оказалось, что площадки, приходящиеся на одну руппу для аморфного кремнезема и кристаллического кварца, близки между со- Эти представления нашли свое подтверждение в работах А. В. Киселева и сотруд- (свыше 20 работ), в которых было показано, что «абсолютные» изотермы адсорб- аров воды и метанола (в начальной части), а также теплоты смачивания этими остями, совпадают для различных образцов кремнезема (кварц, силикагель). этом оказалось, что теплота смачивания практически не зависит от содержания ксилов на поверхности образцов [7, 8]. С другой стороны, из данных по пони- ю адсорбции паров воды и метанола [9, 10] при прокаливании образцов кремне- следовало, что адсорбционными центрами в данном случае являются гидроксилы хности. В связи с этим в работах [9, 14] было указано, что совпадение «абсолют- изотерм (паров воды) может иметь место лишь в случае полностью гидратирован- оверхности. Авторы [12, 9] считают, что «после адсорбции паров воды и после- ей откачки при температуре не выше 200° поверхность различных образцов кагелей и кварца оказывается гидратированной приблизительно в одинаковой сте- , при этих условиях обработки «все выступающие на поверхности первичных ц скелета силикагеля свободные углы кремнийкислородных тетраэдров еще за- гидроксилами» [9]. Исходя из своих представлений о строении поверхности крем- а [2, 9] и данных по совпадению «абсолютных» изотерм на различных образцах, Киселев приходит к вполне определенному выводу, что «различие в упаковке ийкислородных тетраэдров в аморфных частицах скелета силикагеля и сталлах кварца существенно не сказывается на адсорбционных свойствах» [12]. Однако эти положения А. В. Киселева и их экспериментальное обоснование вы- от ряд возражений. Прежде всего необходимо отметить, что непосредственных ений степени гидратации поверхности силикагелей и кварца в большинстве А. В. Киселева вообще не проводилось. Процентное содержание структурной в силикагеле, приведенное, например, в работе [2], никак не характеризует сте- гидратации поверхности, поскольку необходимых для этого измерений величи- дельной поверхности не было сделано. Несмотря на встречающиеся (после .) указания на необходимость подобных измерений, эти данные отсутствуют даже оторых последних его работах [15], или же приводятся только для избранных цов [9, 12]. Определение степени гидратации поверхности кварца из его кристал- фических сечений нельзя считать правильным, так как в процессе дробления а структура его поверхности может быть сильно искажена за счет частичной укции решетки и образования аморфного слоя [16]. Картина расположения крем- ислородных тетраэдров, а следовательно, и гидратация поверхности реального алла может существенно отличаться от полученной для идеальных его сечений. чае силикагеля различие в расположении тетраэдров может возникнуть при его ении, а также деструкции поверхности в результате частичного растворения. имер, обработки водой при высоких температурах и давлениях [17], или щелоч- растворами. При термической дегидратации поверхности происходит существен перестройка тетраэдров SiO_4, с чем, по-видимому, связана наблюдавшаяся на- 17] необратимость процесса регидратации поверхности образцов жидкой водой, термической обработки при всех изученных температурах. Увеличение или

* В последних работах [6, 9, 12] в соответствии с [13] допускалась также воз- сть связи атома кремния с двумя OH-группами

уменьшение поверхности во всех случаях сопровождается качественным ее изме нием [17]. Различная ориентация тетраэдров SiO_4 на поверхности может соответство вать различному числу OH-групп, связанных с атомами кремния. Это обстоятел приводит к тому, что полностью гидратированной поверхности, которую А. В. К лев считает одинаковой для всех силикагелей и кварца, в действительности б соответствовать различная степень ее гидратации. Непосредственными опытами было установлено [17], что различные образцы кремнезема при любых, но одинако условиях обработки, обладают различной гидратацией поверхности. Необходим метить, что силикагель и порошки частично деструктированного кристаллич кварца [16] являются неравновесными системами, состояние которых опреде их историей, т. е. условиями их получения и дальнейшей обработки. Очевидн сравнительное изучение особенностей структуры поверхности, вызванных прои дением образцов, может быть выполнено при идентичной их подготовке. Прив ные в литературе немногочисленные данные по степени гидратации поверх кремнезема, из-за различных условий подготовки образцов (температура и в обработки) не сопоставимы между собой. Свойства гидратированной пов ности могут также различаться в зависимости от числа OH-групп, между рыми возникают водородные связи [17]. Представление о тождественности «а лютных» свойств поверхности А. В. Киселев обобщает не только на разли модификации кремнезема, но даже на алюмосиликаты (с небольшим содержа Al_2O_3), считая, что «физическая адсорбция паров метанола мало чувствительна к лежат ли под поверхностными гидроксильными группами и атомами кислорода а кремния или атомы алюминия» [18]. В [19] нами было показано, что такой вывод рен. Наблюдавшееся в работах А. В. Киселева совпадение обратимых ветвей лютных изотерм адсорбции паров воды [9, 12, 14], метанола [9, 15, 18] и бензола на алюмосиликатах [18], силикагелях [9, 12, 14, 15] и кварце [9, 12, 20] не под ждаются [21] нашими измерениями [22], а также литературными данными: напр согласно данным А. В. Киселева [9] «абсолютная» адсорбция паров воды на кремне составляет 4,6 μ*моль/м*^{2} (p/p_s = 0,1), при тех же условиях автор [10] дает 8,8 μмо Таким образом из изложенного следует, что степень гидратации поверхности, а с вательно, и ее свойства для различных модификаций кремнезема (кварц, силикаг и алюмосиликатов, в противоположность точке зрения А. В. Киселева и сотрудн **различны.**

Объяснение причин систематического совпадения «абсолютных» изотерм и те адсорбции, приведенных в работах А. В. Киселева, если исключить возможн экспериментальных ошибок и некоторой предвзятости мнений авторов при излож результатов, следует искать в методах определения удельной поверхности. Есл следняя определяется из изотерм адсорбции веществ, в той или иной степени рательно адсорбирующихся на определенных центрах поверхности, например, гидр ксилах, то полученные отсюда «абсолютные» изотермы и теплоты будут сближа и совпадать даже для поверхностей, различающихся по степени гидратации, при условии, что энергия адсорбции остается неизменной. Избирательный хара адсорбции на неоднородной поверхности кремнезема наиболее ярко проявляется в с чае адсорбции паров воды. Нельзя не согласиться с тем, что «теория БЭТ дает адсорбции воды и других веществ, способных вступать в водородную связь, не поверхность, а число активных центров» [11]. Деление экспериментальных ве на полученные таким образом величины удельных поверхностей приводит к пороч кругу — «абсолютные» изотермы и теплоты будут совпадать только потому, что вычислении удельной поверхности качественное различие последней автомати **учитывается ее величиной.**

Подводя итог изложенному выше, мы считаем, что продемонстрированные в р ботах А. В. Киселева случаи совпадения «абсолютных» изотерм адсорбции паров и метанола и теплот адсорбции этих веществ для широкого круга различных кре земов и алюмосиликатов недостаточно обоснованы с экспериментально методич стороны. Попытки А. В. Киселева доказать таким путем тождественность свойс поверхности, с нашей точки зрения, не убедительны и бесперспективны. Гораздо б важным нам представляется исследование различия в свойствах поверхности адс ционными методами, и выяснение причин этого различия, т. е. связи с объемной с турой, дефектами решетки, стехиометрическим составом силикатов и т. д. Особое чение при этом приобретает обоснование адсорбционных методов определения удел поверхности. Мы считаем, что следует отнестись с большой осторожностью, и, в возможно, полностью отказаться от использования для этих целей веществ, адсор которых носит резко выраженный избирательный характер. Во всяком случае н критически пересмотреть применимость этих методов и внести необходимые попр

Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова физический факультет

ЛИТЕРАТУРА

. K. Rideal, Trans. Faraday Soc., 32, 4, 1936.
. В. Киселев, Коллоидн. ж. 2, 17, 1936.
R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Sillicates, N. Y., 1955.
H. Seifert, R. Buhe, K. F. Seifert, Kolloid-Z., 141, 146, 1955.
W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии 31, 2213, 1957.
I. Н. Микос, А. В. Киселев, М. А. Романчук, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 21, 1223, 1947.
. В. Киселев, К. Г. Красильникоъ, Н. Л. Покровский, . Н. Авгуль, О. М. Джигит и К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии 26, 986, 1952.
. В. Киселев, Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, 1957, стр. 90 и 199.
. П. Жданов, там же, 1957, стр. 129.
. Н. Курбатов, там же, 1957, стр. 223.
. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж. 19, 562, 1957.
. C. Carman, Trans. Faraday Soc., 36, 964, 1940.
. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев. Ж. физ. химии, 1, 1577, 1957.
. Н. Соболева, А. В. Киселев, Ж. физ. химии 32, 49, 1958.
G. Gibb, P. D. Ritchie, J. W. Sharpe, J. Appl. Chem. 3, 213, 1953.
I. М. Егоров, К. Г. Красильников и В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 2448, 1958.
. М. Камакин, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 80, 393, 1951.
. М. Егоров, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Докл. АН СССР, 120, 326, 1958.
. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М, В. Гурьев, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Докл. АН СССР, 77, 77, 1951.
. А. Исирикян. Диссертация МГУ, 1957, стр. 180.
. М. Егоров, Т. С. Егорова, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии 32, 2624, 1958.

ОТВЕТ НА СТАТЬЮ В. Ф. КИСЕЛЕВА И К. Г. КРАСИЛЬНИКОВА «К ВОПРОСУ ОБ «АБСОЛЮТНЫХ» АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВАХ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА И СИЛИКАТОВ»

Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Г. Г. Муттик и К. Д. Щербакова

Ознакомившись со статьей В. Ф. Киселева и К. Г. Красильникова [1], а т с рядом статей этих авторов с сотрудниками, опубликованных в 1957—1958 гг которые они ссылаются и которые содержат аналогичные положения, мы до отметить, что эти авторы, во-первых, часто высказывают утверждения, которые уже опубликованы нами или другими авторами; во-вторых, по ряду вопросов н вильно освещают наши взгляды и, в-третьих, не рассматривают ряда работ д авторов, имеющих непосредственное отношение к затронутым вопросам.

Действительно, по основным вопросам адсорбции различных веществ на кр земах с разной степенью гидратации и с разной геометрической структурой авто придерживаются взглядов, идентичных с высказанными нами ранее. Это вид следующих примеров:

О роли гидратации поверхности и водородной связи

Наши работы:

1936 г. [2] «Все это указывает на решающую роль воды (структурной) в ад ционной способности геля... Активная поверхность геля выполнена гидроксиль группами, связанными химически со скелетом SiO_2-частицы».

С. П. Жданов 1949 г. [3]... «ОН-группы являются особыми местами поверхн на которых в первую очередь происходит адсорбция молекул воды».

1952 г. [4] «Усиление адсорбции воды и метилового спирта на гидратирова поверхности силикагеля, вероятно, связано с появлением возможности образов новых водородных связей».

1955 г. ([5], стр. 110) «Адсорбционные свойства единицы поверхности силика по отношению ко многим важным веществам, способным образовывать водор связи с гидроксилами поверхности, зависят от степени ее гидратации».

1955 г.([5], стр. 117) «В случае адсорбции молекул воды основным видом вз действия является водородная связь».

1957 г. [6] «Молекулы воды связываются с поверхностными гидроксиль группами водородными связями и именно эти связи в основном определяют адсор на гидратированной поверхности силикагелей и кварца».

Работы авторов [1]:

1957 г. [7] «Степень гидратации поверхности оказывает влияние на адсорбци равновесие во всех случаях, когда адсорбция определяется преимущественно вз действиями молекул адсорбата с гидроксилами поверхности».

1958 г. [8] «Адсорбционные свойства единицы поверхности кремнезема по шению к веществам, способным образовывать водородные связи с гидроксилам верхности, к а к п о к а з а л и н а ш и и с с л е д о в а н и я, существенно завис степени гидратации».... (разрядка наша).

1957 г. [7], 1958 г. [9] «Адсорбционными центрами в случае адсорбции мо воды на прокаленных в воздухе образцах кремнезема являются гидроксилы по ности [10], с которыми молекулы воды могут образовывать водородные связи.

О роли пористости силикагелей

Наши работы:

1955 г.([5], стр. 120) «...В случае небольших по размерам молекул азота эт ление» (адсорбционного потенциала в тонких порах) «весьма невелико».Оно неза в случае молекул воды, адсорбирующейся на гидратированном силикагеле в осн за счет образования водородных связей, действующих лишь на определенных, в коротких расстояниях».

Работы авторов [1]:

1957 г. [7], 1958 г. [9] «В случае адсорбции малых молекул воды, когда их вз действие в основном обусловлено проявлением водородной связи, действующе весьма коротких расстояниях порядка 2,5—3 Å, влияние пористой структур видимому, еще меньше, чем при адсорбции молекул азота».

Таким образом, эти вопросы не являются дискуссионными, так как автор лишь повторяют выдвигавшиеся ранее положения, не ссылаясь на них.

В тех же случаях, где авторы [1] обращаются к нашим работам, они нередь пускают искажения и приписывают нам выводы, которых мы не делали, впло прямо противоположных нашим. Приведем также несколько примеров.

1. Авторы [1] пишут, что причиной совпадения полученных нами абсолютных ·ерм адсорбции, является использование величин удельной поверхности, опре-енных из тех же самых изотерм и говорят в этой связи о «порочном круге». В дей-тельности же, сделанный нами вывод о близости адсорбционных свойств единицы ерхности непористых и крупнопористых кремнеземов основан на практическом ладении абсолютных изотерм адсорбции, для построения которых поверхность ределялась независимо из низкотем-ратурной адсорбции пара азота * —16].

2. Авторы [1] приписывают нам вы-о том, что теплота смачивания не исит от содержания гидроксилов на ерхности, тогда как уже в нашей ра-1936 г. [2] приведена таблица, ил-трирующая влияние содержания роксилов (структурной воды силика-) на теплоту смачивания (см. табл. е).

3. Авторы [1] пишут далее: «Раз-дая ориентация тетраэдров на по-ности может соответствовать раз-ному числу ОН-групп, связанных с ами кремния. Это обстоятельство водит к тому, что полностью гидра-ованной поверхности, которую В. Киселев считает одина-вой для всех силикаге-й и кварца, в действительности т соответствовать различная степень ратации». Здесь авторы [1] сначала жают наши взгляды (отмечено раз-кой), а затем противопоставляют им » доводы, которые взяты из нашей аботы [17], где написано: «Макси-ная плотность расположения гидро-лов на поверхности кремнезема кна несколько зависеть от плотно-упаковки кремнекислородных тетра-ов у поверхности». Сделанный же авторами [1] вывод об уменьшении макси-ной степени гидратации поверхности кремнеземов α_{mOH} с ростом удельной по-ности s нуждается в дальнейшей экспериментальной проверке. Это следует из 1, где нами собраны соответствующие данные разных авторов [6, 16, 18—29]

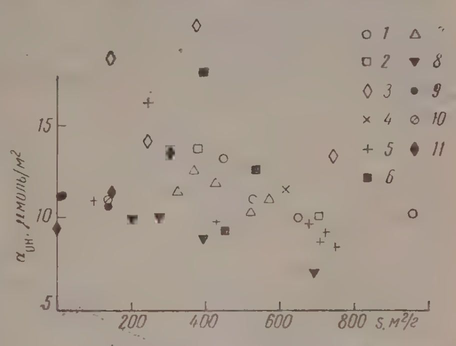


Рис. 1. Зависимость концентрации групп ОН на поверхности различных образцов кремнеземов от величины удельной поверхности. Силикагели: *1* — [18, 19], *2* — [20], *3* — [21], *4* — [22], *5* — [23, 24], *6* — [25], *7* — наши данные [16], *8* — [25]; горный хрусталь, кварцевое стекло, аэросил: *9* — [27]; кремнезем, полученный сжиганием кремнийорганических соединений и гидратированный в воде: *10* — наши данные [6]; горный хрусталь, пористые стекла: *11* — [28, 29]

Температура обработки	120°	260°	360°	550°	800°	1100°
Содержание воды (структурной), %	5,11	4,60	3,93	2,56	1,3	—
Теплота смачивания, *кал/г*	21,5	20,15	19,50	15,60	10,0	0,1

силикагелей (полученных из гидрогелей), пористых стекол, кварца, горного хру-ля и гидратированного кремнезема, полученного сжиганием кремнийорганических динений. Следует отметить, что в разных работах температура и продолжительность ючки образцов резко различались. Для правильного же сопоставления весьма но соблюдать условия, обеспечивающие удаление адсорбированной воды, но не затрагивающие гидроксильный покров**. Степень дисперсности кремнеземов,

* В связи с этим следует напомнить, что абсолютными величинами адсорбции личие от измеряемых на опыте относительных величин, зависящих от величины ьной поверхности адсорбента) мы назвали лишь величины, отнесенные к единице ерхности [11]. Переход к таким абсолютным величинам позволил сопоставить рбционные свойства кристаллических и аморфных адсорбентов, удельные поверх-и которых часто отличаются на несколько порядков. Этим приемом теперь поль-тся многие исследователи, в том числе и авторы [1]. Подобно тому как абсолютная чина давления пара жидкости зависит не только от ее природы, но и от состава, олютная величина адсорбции зависит от геометрической и химической структуры ерхности адсорбента.

** Вопрос о выборе таких условий давно уже дискутируется, причем большин-) исследователей [16, 18, 21, 22, 28, 30] считают, что для обеспечения таких усло-температура обработки кремнеземов не должна превышать 100—200°. Авторы [1] в качестве стандартной температуры приняли 300°, что уже заведомо ведет удалению части поверхностных групп ОН.

по-видимому, влияет на кинетику их дегидратации, причем уменьшение размер[а] частиц должно облегчать протекание этой реакции [16]. Поэтому дегидратация высо[ко]дисперсных кремнеземов должна проводиться особенно осторожно. Рост же диспер[с]ности сам по себе должен быть связан не с уменьшением, а с ростом гидратации: пр[е]дельно дисперсное состояние кремнекислоты — ее мономер $Si(OH)_4$ — является [н]аиболее гидратированным состоянием.

Рассмотрим теперь остальные замечания авторов [1].

1. Авторы [1] указывают на различное поведение кремнеземов при гидратац[ии]. Однако мы также отмечали [6], что «в зависимости от происхождения кремнезе[ма] гидратация его поверхности протекает по-разному как в отношении кинетики и [не]обходимой для гидратации концентрации паров воды, так и в отношении предельно[го] количества гидроксилов»...

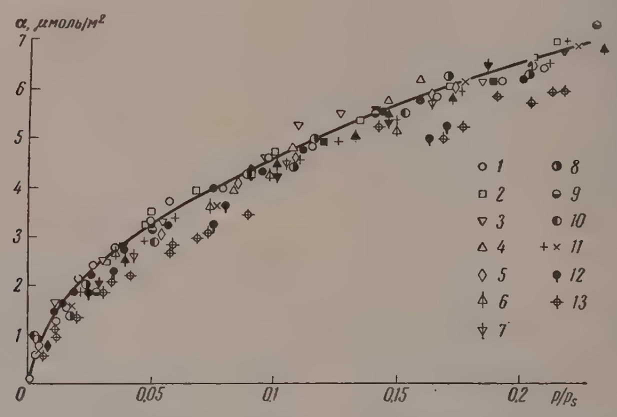


Рис. 2. Абсолютные изотермы обратимой адсорбции пара воды на кремнеземах с гидратированной поверхностью: *1—5* — крупнопористые силикагели [16]; *6*, *7* — крупнопористые силикагели [9]; *8—10* — крупнопористые пористые стекла [28]; *11* — горный хрусталь [31]; *12* — горный хрусталь [27]; *13* — кремнезем, полученный сжиганием кремнийорганических соединений [6]; черные точки — десорбция. Среднее значение $\alpha_{OH} = 11 \pm 1$ μ-*моль/м²* (в случае *9—11* эта величина не определялась)

2. Авторы [1] не согласны с нашим выводом о том, что «различие в упаков[ке] кремнийкислородных тетраэдров в аморфных частицах скелета силикагеля и в кр[и]сталлах кварца существенно не сказывается на адсорбционных свойствах» (предель[но] гидратированных поверхностей). Не соглашаясь с нами, сами авторы не привод[ят] каких-либо количественных данных о влиянии на адсорбцию этого фактора. Одна[ко] из рис. 2, на котором представлены абсолютные изотермы адсорбции пара воды [на] горном хрустале [27, 31], крупнопористых стеклах [28] и силикагелях [9, 16] и [на] кремнеземе, полученном из кремнийорганических соединений [6], видно, что величи[ны] адсорбции мало отличаются друг от друга (в пределах $\pm 10\%$), в то время как удел[ь]ные поверхности (определенные по адсорбции паров азота или аргона) изменяют[ся] до тысячи раз. Аналогичные результаты получены и для других паров [11—13, [1]17, 32—34]. Различные кристаллографические сечения, конечно, значительно отл[и]чаются как по концентрации поверхностных групп ОН, так и по адсорбционным сво[й]ствам [27, 35]. Однако близость адсорбционных свойств аморфных кремнеземо[в и] дробленого горного хрусталя не является неожиданной, если учесть, что кварц [не] имеет заметной спайности, и при дроблении получаются различные поверхнос[ти] раскола. Разнообразное расположение тетраэдров у поверхности аморфных крем[не]земов не вызывает сомнений.

3. Авторы [1] утверждают, что их результаты [36] опровергают наш вывод [3[7], 38] о том, что физическая адсорбция пара метанола мало чувствительна к тому, леж[а]ли под поверхностными гидроксильными группами и атомами кислорода атомы кр[ем]ния или атомы алюминия. Однако этот наш вывод [37, 38] относится лишь к алюм[о]силикагелям, содержащим менее 15—20% Al_2O_3, тогда как авторы [36] исследова[ли] алюмосиликагели, содержавшие 15, 30 и даже 50% Al_2O_3. Хорошо известно, что стру[к]тура и адсорбционные свойства алюмосиликагелей с большим содержанием окиси ал[ю]миния резко отличаются. Для образца же с 15% Al_2O_3 сами авторы [36] получи[ли] изотерму адсорбции метанола, близкую к соответствующей абсолютной изотерме д[ля]

кагеля. Отметим также, что удельные поверхности исследованных нами алюмосиагелей были стандартизированы по адсорбции азота [38, 39].

4. Что касается определения величин поверхностной концентрации гидроксиль- групп α_{OH}, то эти величины надежны лишь в тех случаях, когда есть уверенность м, что образцы являются однородно широкопористыми, и их внутреннюю поверхть можно надежно определить по азоту. При этом оказалось, что в случае максиьно гидратированного состояния поверхности этих силикагелей величины α_{mOH} зки друг к другу [16], а также к величине, оцененной из вероятных сечений крилов β-кристобалита [10] и α-кварца [35]. Именно только в этих случаях получен- нами абсолютные изотермы обратимой адсорбции пара воды на крупнопористых икагелях совпали между собой [16], а также с абсолютной изотермой адсорбции непористом образце горного хрусталя [31, 40] *. Близко расположены к нашей лютной изотерме адсорбции воды [16] и данные самих авторов [1, 9] для тех сиагелей, которые по степени гидратации близки к нашим образцам. Для остальных образцов, примененных авторами [1, 9], степень гидратации которых существенно ичалась, и нельзя было ожидать совпадения абсолютных изотерм. Поэтому приво- работу [9] в качестве «опровержения» [1] результатов нашей работы [16] нельзя.

5. Что касается величин степени гидратации α_{OH}, полученных авторами для зца [26], то С. П. Жданов показал [29, 31], что определение величины α_{OH} для зцев путем отнесения полной потери воды при прокаливании к единице поверхно- найденной по адсорбции азота, может привести к ошибкам, потому что многие зцы являются ультрапористыми ** из-за наличия микротрещин, не доступных не вполне доступных для молекул азота.

6. Наконец, авторы [1] приходят к заключению, что надо полностью отказаться использования для определения удельной поверхности «веществ, адсорбция кото- носит резко выраженный избирательный характер», считая необходимым для этой и применять лишь низкотемпературную адсорбцию азота [43]. Этот вывод непраи. Это заставило бы отказаться от исследования структуры многих тонкопористых мнеземов, так как в настоящее время адсорбция пара воды является для этой цели ственно возможным способом: именно адсорбция воды, в отличие от азота, не испыет заметного усиления при сужении пор. Если азот заполняет поры многих тонкостых образцов силикагелей уже в первичном адсорбционном процессе, то вода их случаях дает еще четкий капиллярно-конденсационный гистерезис, позволяю- исследовать структуру пор [34, 44]. Для изучения внутренней поверхности ультрастых образцов ряда пористых стекол и кварцев [29, 31] адсорбция азота вообще рименима. Кроме того, промышленные лаборатории нельзя ориентировать на опреение поверхности только на основе адсорбции пара азота, тогда как быстрое опреение на основе адсорбции паров воды, метанола, бензола и других сильно адсорующихся паров легко выполнимо и при условии соблюдения нужного режима подвки образцов дает правильные результаты. Авторы исходят из того, что адсорб- пара азота не зависит от природы адсорбента [43]. Это неверно, так как адсорбция а чувствительна не только к изменению дисперсионного, но и электростатического нциала поверхности (молекула азота — квадруполь) [45, 46]. Кроме того, для дования неоднородных и модифицированных поверхностей, так же как и смеых катализаторов, особенно необходима как раз «резко избирательная адсорб- », т. е. новые хемосорбционные и изотопнообменные методы поочередного переа всех различных поверхностных функциональных групп, атомов, ионов.

Изложенное показывает, что авторы [1] не стремились объективно обсудить вопро- о природе адсорбции на кремнеземах, что не только не способствует выяснению не решенных вопросов, но и мешает общей планомерной работе по проблемам рбции. Разделение труда между различными лабораториями и вместе с тем поянный взаимный обмен объектами исследования, обмен новыми идеями, новыми емами работы — вот принцип, который должен быть руководящим в организации ей научной работы. Мы надеемся, что в дальнейшем авторы [1] будут придерзаться этого принципа.

Государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Москва

Поступила
12.V.1959

---

* Совпадение абсолютных изотерм адсорбции паров воды на гидратированной ерхности разных образцов алюмогелей (независимо от их происхождения) отмео де-Буром [41].

**Именно этим эффектом ультрапористости объясняется в основном и несовпаде- изотерм адсорбции пара воды на тонкопористых силикагелях [16, 32] и тонкоистых стеклах [42], если относить величину адсорбции к поверхности, определен- из адсорбции более крупных молекул (в частности, азота, метанола). Поэтому ьзя в качестве примера отклонения от нашей абсолютной изотермы привлекать [1] ичину адсорбции пара воды в 8,8 μ*моль/м*^{2}, полученную для весьма тонкопористого азца [42].

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ж. физ. химии, 33, 2629, 1
2. А. В. Киселев, Коллоидн. ж., 2, 17, 1936.
3. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 68, 99, 1949.
4. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. В. Киселев, К. Д. Щербакова, Ж. физ. химии, 26, 977, 1952.
5. А. В. Киселев, Конференция по адсорбции, посвященная 200-летию М 1955: Сб. «Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбц Изд-во МГУ, стр. 90—128, 199—205, 365, 1957.
6. А. В. Киселев, Г. Г. Муттик, Коллоидн. ж., 19, 570, 1957.
7. Б. В. Ильин, В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Ве МГУ, № 6, 35, 1957.
8. В. Ф. Киселев, К. Г. Красильников, Тезисы докладов VIII М делеевского съезда, Изд-во АН СССР, стр. 127, 1958.
9. М. М. Егоров, Т. С. Егорова, К. Г. Красильник В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 2624, 1958.
10. R. K. Iler, The Colloid Chemistry of Silica and Silicates, N. Y., 1955.
11. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, В. П. Древинг, М. В. Гурь А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Докл. АН СССР, 77, 77, 1
12. Н. Н. Авгуль, О. М. Джигит, А. А. Исирикян, А. В. Ки лев, К. Д. Щербакова, Докл. АН СССР, 77, 625, 1951.
13. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 29, 904, 1955.
14. А. В. Киселев, Сб. «Труды Комиссии по аналитической химии», Из АН СССР, 1955, т. 6, стр. 46.
15. А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, Ж. физ. химии, 31, 250, 1957.
16. Л. Д. Белякова, О. М. Джигит, А. В. Киселев, Ж. ф химии, 31, 1577, 1957.
17. А. В. Киселев, Успехи химии, 25, 705, 1956.
18. J. H. De Boer, M. E. A. Hermans, J. M. Vleeskens, Koni nederl. Akademie van wetenschappen—Amsterdam, S. B. 60, 45, 1957.
19. J. H. De Boer, J. M. Vleeskens, Koninkl. nederl. Akademie van we tenschappen — Amsterdam, S. B. 60, 234; S. B. 61, 85, 1958.
20. S. Brunaeur, D. L. Kantro, C. H. Weise, Canad. J. Chem., 1483, 1956.
21. S. A. Greenberg, Journ. Phys. Chem., 60, 325, 1956.
22. H. W. Kohlschütter, G. Kämpf, Z. anorg. allgem. Chem., 292, 298, 1
23. J. Bastick, Bull. Soc. chim. France, 437, 1953.
24. J. Bastick, Chimie et Industrie, 78, 9, 1957.
25. В. А. Дзисько, А. А. Вишневская, В. С. Чесалова, Ж. физ. химии, 24, 1416, 1950.
26. М. М. Егоров, К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Ж. физ. химии, 32, 2448, 1958.
27. W. Stöber, Kolloid-Z., 145, 17, 1956.
28. С. П. Жданов, Ж. физ. химии, 32, 699, 1958.
29. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 123, 716, 1958.
30. J. Shapiro, H. G. Weiss, J. Phys. Chem., 57, 219, 1953.
31. С. П. Жданов, Докл. АН СССР, 120, 103, 1958.
32. О. М. Джигит, Диссертация, МГУ, 1957.
33. А. А. Исирикян, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 119, 731, 1
34. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев, Е. В. Храпова, Докл. СССР, 94, 915, 1954.
35. С. П. Жданов, А. В. Киселев, Ж. физ. химии, 31, 2213, 1957.
36. М. М. Егоров, Ю. А. Зарифьянц, В. Ф. Киселев, К. Г. Кр сильников, Докл. АН СССР, 120, 326, 1958.
37. Н. М. Камакин, А. В. Киселев, Докл. АН СССР, 80, 393, 1951.
38. А. В. Киселев, Сб. «Методы исследования структуры высокодисперсн пористых тел, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 86.
39. В. П. Древинг, А. В. Киселев, О. А. Лихачева, Докл. СССР, 82, 277, 1952.
40. А. В. Киселев, Сб. The Structure and Properties of Porous Materials, Lon 1958, P. 195.
41. J. H. De Boer, Сб. The Structure and Properties of Porous Materials, don, 1958, P. 242.
42. С. П. Жданов, Сб. «Поверхностные химическое соединения и их роль в лениях адсорбции», Изд-во МГУ, 1957, стр. 129.
43. К. Г. Красильников, В. Ф. Киселев, Н. В. Капитоно Е. А. Сысоев, Ж. физ. химии, 31, 1448, 1957.
44. О. М. Джигит, А. В. Киселев, Н. Е. Неймарк, Ж. физ. хи 28, 1804, 1954.
45. А. В. Киселев, Е. В. Храпова, Коллоидн. ж., 19, 572, 1957.
46. G. L. Kington, Сб. The Structure and Properties of Porous Mater London, 1958 P. 59.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

О КИНЕТИКЕ ОБРАТИМОЙ АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА ПОВЕРХНОСТЬЮ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

Н. К. Андрущенко и Н. А. Шишаков

При исследовании кинетики поглощения кислорода свежеконденсированными ми металлов при комнатной температуре методом натекания [1] нами было обра- внимание на то, что только в некоторых случаях процесс протекает с быстрым анием, вероятно, по логарифмическому ну. Примером могут служить исследо- я слоев алюминия, железа и магния [2]. яде случаев вслед за этой быстрой ией процесса наблюдается также и мед- ая адсорбция кислорода. Например, учае платины (рис. 1) эта медленная ия продолжается даже через пять суток начала взаимодействия с кислородом, ем экспериментальную кривую ($Pt—I$) ывается возможным разложить на оненциальную кривую ($a_1 = 2{,}36 \times$ ^{15} $(1 - e^{-t/2})$ *мол/см²час*) и на параболу $= 0{,}17 \cdot 10^{15} \sqrt{t}$ *мол/см² час*). Было за- но также, что после продолжитель- обезгаживания реакционного сосуда суток) при комнатной температуре эта платина оказывается способной снова ощать кислород, сначала сравнительно быстро, а затем примерно с той же ско- ью, как и в медленную стадию в первый раз (кривая $Pt — II$).

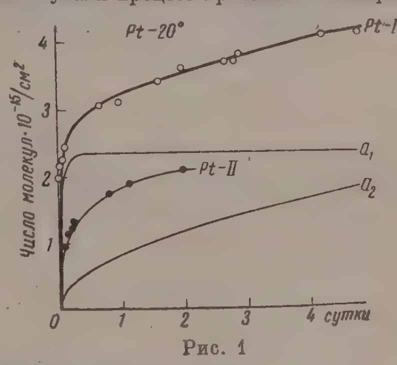


Рис. 1

Систематическое исследование этих явлений привело к заключению, что они имеют и на других объектах — меди, серебре, германии и кремнии (также конденсиро-

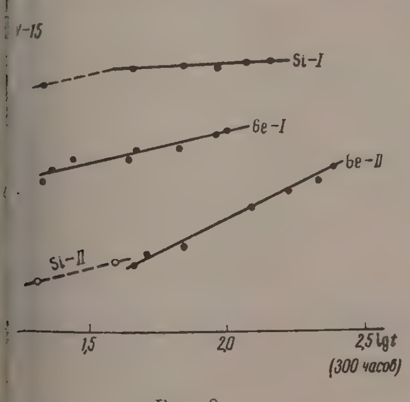


Рис. 2

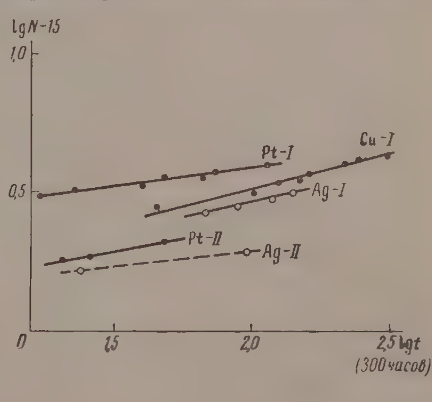


Рис. 3

ых в вакууме на внутреннюю поверхность стеклянной колбы). Результаты иссле- ния представлены на рис. 2 и 3, где римской цифрой *I* обозначена адсорбция све- онденсированным слоем, а цифрой *II* — повторная адсорбция после 5—6-дневного гаживания при комнатной температуре. Рисунки показывают, что во всех этих аях — в интервале времени от 20 до 300 час. — медленная стадия адсорбции под-

чиняется параболическому закону, что указывает на диффузионный характер явлен происходящих на поверхности.

На существование таких поверхностных кислородных слоев, способных уле чиваться в вакууме, указывают и исследования других авторов. В ра оте Делла было показано, что кислород хорошо адсорбируется при 25° поверхностью порош германия, очищенного от поверхностной окиси нагреванием в вакууме при 65 ° чальная быстрая стадия адсорбции сменяется медленным процессом, причем да после 5-часового взаимодействия еще наблюдалось захватывание кислорода. В п делах давлений 0.1—0.6 *мм* рт. ст. количество адсорбированного кислорода ока вается почти не зависящим от давления. Для первых двух часов взаимодейст Деллом была найдена логарифмическая зависимость адсорбции от времени, что противоречит нашим данным.

В работе Зеттлмойера с соавторами [4] также было замечено, что на никеле, бальте и меди кроме обычной хемосорбции и обычной физической адсорбции имеет сто при — 195° образование также и прочно связанных слоев кислорода, способн улетучиваться при размораживании. Можно предполагать, что этот вид адсорбц который авторы называют прочной физической адсорбцией, является по своей п роде сходным с наблюдавшейся нами адсорбцией.

Дополнительные сведения о природе этой обратимой адсорбции можно получ на основании оптических и электронографических исследований Недавно нами б показано [5], что при атмосферном давлении кислорода толщина кислородных сл способных улетучиваться в вакууме, может достигать величины 25 Å и даже бо Было высказано предположение, что молекулы кислорода в таких слоях располага ся своими большими осями нормально к поверхности металла [6].

Поступила
18.II.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Zickermann, Z. Phys., 88, 43, 1934; С. М. Файнштейн, Ж. ф химии, 21, 37, 1947; Н. К. Андрущенко и П. Д. Данков, До АН СССР, 62, 353, 1948.
2. Н. К. Андрущенко и Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 30, 1 1966, 1956.
3. R. M. Dell, J. Phys. Chem., 61, 1584, 1957.
4. A. C. Zettlemoyer, Y. F. Yu, J. J. Chessik, F. H. Healey, Phys. Chem., 61, 1319, 1957.
5. В. В. Андреева и Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 32, 1671, 1
6. Н. А. Шишаков, Ж. физ. химии, 32, 1171, 1958; Н. А. Шишак В. В. Андреева, Н. К. Андрущенко. Строение и механизм образова окисных пленок на металлах. Изд-во АН СССР, М., 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXXIII 1959 № 11

К ТЕОРИИ ГИДРАТАЦИИ ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(по поводу экспериментальных результатов работы Конника и Поулсона)

О. Я. Самойлов

В связи с исследованием гидратации ионов в водных растворах большой инте- представляет работа Конника и Поулсона [1], посвященная определению мето- ядерного магнитного резонанса скоростей обмена молекул воды, составляющих посредственное окружение ряда катионов в водных растворах. В этой работе рвые в литературе приводятся оценки средних времен пребывания молекул воды ервой координационной сфере ионов (величин τ_i). Установлено, в частности, что комнатной температуре для катиона Fe^{3+} $\tau_i \leqslant 9 \cdot 10^{-7}$ сек., а для катиона $^{+}$ $\tau_i \leqslant 1 \cdot 10^{-7}$ сек.

Ранее нами [2, 3] в качестве количественных характеристик ближней гидрата- ионов в водных растворах были предложены величины τ_i / τ и ΔE_i. Величина редставляет собою среднее время, проводимое молекулой воды в воде в одном ожении равновесия, а ΔE_i — различие энергии активации обмена молекул воды первой координационной сферы ионов на другие молекулы воды раствора $+ \Delta E_i$) и энергии активации обмена ближайших молекул в воде (E). Отношение τ и величины ΔE_i связаны соотношением

$$\frac{\tau_i}{\tau} \approx e^{\Delta E_i / RT}. \qquad (1)$$

Запишем это приближенное соотношение более точно

$$\frac{\tau_i}{\tau} = \frac{\tau_{0i}}{\tau_0} \, e^{\Delta E_i / RT},$$

τ_0 и τ_{0i} — предэкспоненциальные множители в выражениях, соответственно, для τ_i. Множитель τ_0 приближенно равен половине периода колебаний молекул ы вблизи положений равновесия в воде, множитель τ_{0i} — половине периода ко- аний молекул в первой координационной сфере ионов. Для ионов вблизи грани- между положительной и отрицательной гидратацией можно принять, что $\approx \tau_0$. Для ионов, которым свойственна положительная гидратация, $\tau_{0i} < \tau_0$, и тому для таких ионов соотношение (1) (так же как и результаты работы Кон- ка и Поулсона) дает верхний предел величины τ_i.

Величина τ была определена из данных по спектрам комбинационного рассея- света водой и по самодиффузии в воде. Было установлено, что при 25° $\tau = 1{,}7 \cdot$ $)^{-9}$ сек. [4]. Был разработан способ оценки значений ΔE_i для отдельных ионов данных по самодиффузии в воде и по температурным коэффициентам подвиж- тей ионов в растворах [3, 4]. Из полученных значений ΔE_i для отдельных нов следовало, что обмен ближайших к ионам молекул воды раствора на другие текулы воды протекает весьма быстро. Из рассмотренных ионов наибольшее зна- ие τ_i свойственно катиону Mg^{2+}, но было найдено, что и для этого катиона хний предел τ_i составляет всего лишь $1{,}5 \cdot 10^{-7}$ сек. ($\tau_i / \tau \leqslant 86{,}3$, $\Delta E_i \leqslant$ 2,61 *ккал/моль*). Казалось бы, что столь большие скорости обмена ближайших ионам молекул воды раствора противоречат весьма большим значениям энергий дратации ионов. Было показано, что в действительности это не так [3, 4]. Однако тературных данных, с которыми можно было бы сопоставить полученные резуль- ты (хотя бы по порядку величины), до настоящего времени не было. Первые кие данные приведены в работе Конника и Поулсона [1]. По результатам этой боты для катиона Mn^{2+} $\tau_i \leqslant 1 \cdot 10^{-7}$ сек., т. е. $\tau_i / \tau \leqslant 59$ и $\Delta E_i \leqslant 2{,}4$ *ккал/моль*.

Значения τ_i / τ зависят от радиуса иона (увеличиваются с уменьшением радиус.
Поскольку радиус иона Mg^{2+} составляет 0,74 Å, а Mn^{2+} — 0,91 Å [5], получени в работе Конника и Поулсона значение верхнего предела величины τ_i для катио Mn^{2+} можно рассматривать как экспериментальное подтверждение приводим ранее количественных характеристик ближней гидратации ионов.

Оценки значений ΔE_i по имеющимся экспериментальным данным носят весь приближенный характер. Вряд ли можно получить значения ΔE_i непосредствен и из данных по самодиффузии воды в водных растворах электролитов (здесь име ся ряд осложняющих обстоятельств, на которые обращено внимание в рабо Ван [6]). Поэтому представляет интерес полученное в последнее время [7] ура нение, связывающее величины ΔE_i с координационными числами ионов в водн растворах (средними числами постоянно сменяющихся молекул воды, составляющ непосредственное окружение ионов)

$$\frac{n_i}{4\pi R_i^2} = \frac{n}{4\pi R_0^2} \cdot \frac{j_0}{j_{0i}} \, e^{\Delta E_i / RT},$$

где n_i и R_i — координационное число и радиус первой координационной сфе иона в растворе, n и R_0 — соответствующие величины для молекул воды в во; а j_0 и j_{0i} — предэкспоненциальные множители в выражениях для средних (за 1 сек чисел активированных скачков молекул воды в воде (j_0) и молекул воды из перв координационной сферы ионов (j_{0i}). Величины j_0 и j_{0i} связаны с частотами колеб ний молекул во временных положениях равновесия (приближенно равны удвое вым частотам). Поскольку величины n, R_0 и j_0 известны [4], уравнение (2) позв ляет рассчитывать величины ΔE_i из значений n_i и R_i, определяемых, наприме рентгенографически, если известны частоты колебаний молекул воды в первой к оординационной сфере иона. В ряде случаев (для ионов вблизи границы меж, положительной и отрицательной гидратацией) можно принять, что $j_0 / j_{0i} \approx$
Вместе с тем уравнение (2) может быть использовано и для оценки величин j_{0i}.

Академия наук СССР
Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова

Поступила
25.VI.1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Connick, R. E. Poulson, J. Chem. Phys., 30, 759, 1959.
2. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., № 2, 242, 1953.
3. O. Ya. Samoilov, Disc. Faraday Soc., № 24, 141, 1957.
4. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратаı ионов, Изд-во АН СССР, 1957.
5. Г. Б. Бокий, Введение в кристаллохимию, Изд-во МГУ, 1954.
6. J. H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
7. О. Я. Самойлов, Докл. АН СССР, 126, 330, 1959.

ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

XXIII 1959 № 11

НОВОЕ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА МЕЖДУ CO_2 И $CO_3^{=}$ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ УГЛЕРОДА И КИСЛОРОДА

И. А. Семиохин, Г. М. Панченков и Ю. А. Журов

литературе [1, 2] известно, что разделение изотопов углерода бикарбонатным ом при атмосферном давлении малоэффективно вследствие малой растворимости водных растворах солей. Так, в опытах Н. Н. Туницкого с сотрудниками [2] учшей насадке в двухметровой колонке осуществлялось разделение эффектив- ю примерно в три теоретических тарелки, т. е. высота, эквивалентная одной тео- еской тарелке (ВЭТТ), составляла 62 *см*. Разделение изотопов углерода этим ме- . т. е. с использованием обменной реакции:

$$C^{13}O_2 + HC^{12}O^-_{3\,раств} \rightleftarrows C^{12}O_2 + HC^{13}O^-_{3\,раств},$$

пается при повышении давления в системе благодаря увеличению растворимос- O_2 [1—3]. Однако при этом значительно возрастает время достижения стацио- го состояния [2] и возникают аппаратурные трудности, связанные с примене- повышенного давления.

астворимость CO_2 можно увеличить, добавляя к водному раствору бикарбоната орые смешивающиеся с водой органические растворители, такие, как спирты, н и др. Из литературы [4] известно, что растворимость CO_2 при 20° в 1 объеме орителя составляет: в воде $l = 0{,}900$, в чистом метиловом спирте $l = 3{,}57$, а в не $l = 6{,}98$.

тот принцип, т. е. использование смешанных растворителей, может быть при- и в других реакциях изотопного обмена, эффективность разделения изотопов еляется растворимостью реагентов (особенно газов).

Iами проведены опыты с добавлением 5% метилового спирта и 5% ацетона по у к 20%-ному раствору бикарбоната калия. Для сравнения приведен опыт без ок. В качестве насадки использовался синтетический алюмосиликатный катали- в виде столбиков с содержанием Al_2O_3 16,0% и размерами столбиков 3,5×5—6 *мм*. употреблением насадка промывалась теплым раствором соляной кислоты и ди- ированной водой. Колонка высотой 2 *м* и диаметром 16 *мм* во время опытов ждалась термостатированной водой до 20°. Скорость подачи раствора бикарбо- калия в колонку составляла 4,0±0,1 *мл/мин*. Результаты опытов приведены на 1. Из рисунка видно, что добавка 5% метилового спирта практически не влияет зделение изотопов углерода. В то же время добавка 5% ацетона приводит к уве- ию общего коэффициента разделения от 1,044 (без добавок) до 1,100 через 24 работы колонки. Значение высоты эквивалентной теоретической тарелки умень- я при этом от 53 до 25 *см*.

Iожно предположить, что этот эффект обусловлен как увеличением растворимости системе вода — ацетон, так и возможным проявлением другой конкурирующей ии обмена* типа:

$$CO_2 + A \rightarrow A \cdot CO_2;$$

$$A \cdot C^{12}O_2 + C^{13}O_2 \rightleftarrows A \cdot C^{13}O_2 + C^{12}O_2,$$

— ацетон.

Iоследнее предположение требует дополнительного исследования.

Iзотопный обмен в системе CO_2 — HCO_3 — CO_3 предлагается нами для концент- ания изотопа O^{18}. Поскольку вычисленная сотрудником нашей лаборатории

В то же время Юри с сотрудниками [5] показал, что использование раствора чистом ацетоне неэффективно по отношению к разделению изотопов углерода.

В. К. Коровкиным по методу Бигеляйзена [6] константа равновесия* реакции:

$$3\,CO_2^{16} + 2\,CO_{3\,раств}^{=18} \rightleftarrows 3\,CO_2^{18} + 2\,CO_{3\,раств}^{=16}$$

оказалась больше единицы ($K_{293} = 1{,}42$), можно было ожидать при концентрир нии O^{18} накопления его в газовой фазе. Поэтому при работе колонки обращение необходимо осуществлять в верхней части колонки, в абсорбере, а в качестве ис ного вещества надо использовать двуокись углерода. В качестве насадок абсор при поглощении CO_2 раствором КОН нами применялись стеклянные кольца диа ром 2 *мм*. Абсорбер охлаждался водой до 20°.

Высота слоя насадки в абсорбере подбиралась опытным путем по измерению раствора, вытекающего из нижней части абсорбера. В верху абсорбера подава

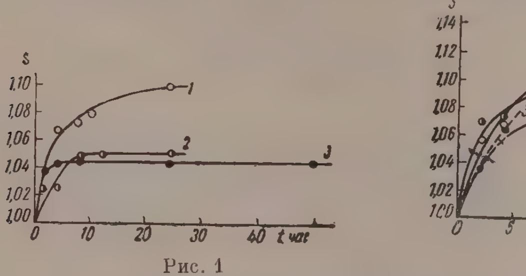


Рис. 1

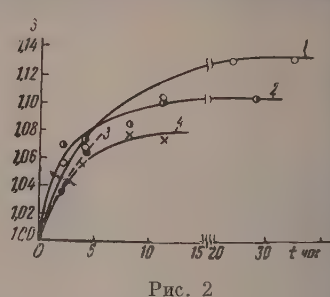


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость общего коэффициента разделения от времени при использовании смешанных растворителей: *1*—5% ацетона; *2*—5% метилового спирта; *3*—водный раствор без добавок

Рис. 2. Зависимость общего коэффициента разделения от времени при использовании разных насадок: *1* — БАУ; *2*— нихромовые спиральки; *3* — глина Асканского месторождения; *4* — катализатор в виде шариков.

12,4%-ный раствор КОН, внизу — CO_2 с такой скоростью, которая отвечала 1 м CO_2 на 1 или 2 моля КОН. Если подавали 1 моль CO_2 на 1 моль КОН, то даже высоте слоя насадки в 80 *см* значительная часть CO_2 не поглощалась щелочью и ходила из колонки. При этом pH раствора не был менее 9,6. При подаче 2 м КОН на 1 моль CO_2 вся двуокись углерода поглощалась в абсорбере, причем pH = т. е. отвечал pH раствора карбоната калия.

Опыты по разделению изотопов кислорода проводились при 20° в колонке выс 2 *м* и диаметром 16 *мм*. В качестве насадок использовались синтетический алюм ликатный катализатор в виде столбиков, синтетический шариковый алюмосиликат катализатор ($d = 4$ *мм*) с содержанием 11,5% Al_2O_3 и 83,9% SiO_2, глина Асканс месторождения, содержащая 16,5% Al_2O_3 и 75,4% SiO_2, нихромовые спиральки ($= 1{,}5$ *мм*; $l = 2{,}5$ *мм*) и активированный уголь (БАУ) ($\approx 1 \times 2 \times 3$ *мм*). Глина и алю силикат перед употреблением прокаливались в токе очищенного воздуха при 500— и промывались соляной кислотой до удаления следов железа. При использовании вых трех насадок скорость подачи CO_2 равнялась 8 *л/час*, щелочи — 4,8 *мл/мин*. работе с последними насадками скорость подачи CO_2 составляла 6 *л/час*, щелочи 3,5 *мл/мин*. Насадки, содержащие окись алюминия, оказались неактивными по о шению к разделению изотопов кислорода. Кроме того, из них постепенно вымыва гидроокись алюминия, которая закупоривала колонку. Самой неустойчивой насад оказался алюмосиликатный катализатор в виде столбиков, когда опыт приш прекратить через 1,5 часа. Колонка с глиной закупорилась через 4,5 часа, с шарико катализатором —через 12 час. работы. На рис. 2 представлены результаты опыто разделению изотопов кислорода. Как видно из рисунка, на лучшей из использова насадок (БАУ) получен значительный коэффициент разделения $S = 1{,}135$. Поскол в наших первых опытах CO_2^{18} не конвертировалась в H_2O и КОН, при осущ влении конверсии, по-видимому, получатся более высокие коэффициенты раздел Нами проводится дальнейшее исследование влияния различных факторов на ра ление изотопов углерода и кислорода по описанным выше методам.

Считаем своим долгом выразить благодарность Л. Н. Горохову за большую мощь при масс-спектрометрическом анализе.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

Поступила 9.VI.1959

* Вычисленный по формуле А. И. Бродского [7] коэффициент однократного деления в этом случае оказывается равным

$$\alpha_{293} = \sqrt[6]{K_{293}} = 1{,}06.$$

ЛИТЕРАТУРА

F. Reid, H. C. Urey, J. Chem. Phys., 11, 403, 1943.
. Н. Туницкий, Г. Г. Девятых, М. В. Тихомиров, А. Д. Зо-
эин, Н. И. Николаева, Тр. Всесоюзной научно-технической конферен-
ции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном
хозяйстве и науке, Изд-во АН СССР, М., 1958, стр. 141.
, F. Reid, U. S. P. 2435796, CA 4; 22522; 1948 г.
. Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 3d ed., т. I,
стр. 233, 1943.
. C. Urey, G. A. Mills, J. Roberts, H. G. Thode, J. R. Huf-
fmann, J. Chem. Phys., 7, 138, 1939.
Bigeleisen, M. G. Mayer, J. Chem. Phys., 15, 261, 1947.
. И. Бродский, Химия изотопов, Изд-во АН СССР, М., 1957, стр. 348.

О КАРБАНИОННОМ МЕХАНИЗМЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ЛУЧЕЙ

А. Д. Абкин, А. П. Шейнкер, Л. П. Межирова

Исследования в области радиационной полимеризации, выполненные ра приводили к выводу о радикальном механизме полимеризации под действием ядер излучений. Однако литературные данные [1] о полимеризации изобутилена, а та данные о совместной полимеризации изобутилена с хлористым винилиденом и рола с метилметакрилатом, полученные нами [2], указывают, что в определенных ус виях, в частности, при низких температурах под влиянием ядерных излучений по меризация протекает по карбониевому механизму. Карбанионный механизм полиме зации под действием ядерных излучений в литературе не был описан.

В настоящее время нами получены данные, свидетельствующие о возможно осуществления полимеризации под действием гамма-лучей не только по карбон вому, но и по карбанионному механизму. При этом было установлено, что способнс к полимеризации по тому или иному механизму (карбониевый или карбанионн определяется не только химическим строением мономера, но и природой среды, в торой проводится полимеризация. В таблице приведены данные о полимеризации н рила акриловой кислоты и стирола в различных растворителях при температ —78° С под действием гамма-лучей (интенсивность 150 рентген/сек).

Мономер	Концентрация мономера *моль/л*	Скорость полимеризации (*моль/л. сек.* 10^5) в			
		хлористом этиле	диметилформамиде	триэтиламине	«массе»
Стирол	2,0	1,95	Не полимеризуется		—
Акрилонитрил	3,5	Не полимеризуется	0,97	0,67	0,21

Из табл. видно, что нитрил акриловой кислоты полимеризуется в растворите с электронодонорными заместителями (триэтиламине, диметилформамиде) и не по меризуется в растворителе, обычно используемом при проведении карбониевой по меризации (хлористом этиле), содержащем электрофильные группы. Наоборот, стир полимеризуется лишь в хлористом этиле.

Эти данные уже могут указывать на то, что нитрил акриловой кислоты, молеку которого содержит электроотрицательную группу, полимеризуется в выбранных ловиях не по радикальному, а по карбанионному механизму. Особенно убедитель данные, подтверждающие карбанионный механизм полимеризации под действи гамма-лучей, получены нами при исследовании совместной полимеризации нитри акриловой кислоты и стирола в растворе диметилформамида при —78° С. Так, сов стные полимеры, полученные в этом случае, сильно обогащены нитрильным компон том по сравнению с исходной смесью во всем интервале составов исходной смеси (да ные инфракрасных спектров и элементарного анализа полимеров).

Как известно, в случае радикальной полимеризации для этой пары мономер характерно образование азеотропа [3].

Подробные результаты выполненного исследования будут опубликованы доп нительно.

Авторы выражают благодарность академику С. С. Медведеву за интерес к рабо

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. T. Davison, S. H. Pinner, R. Worrall, Chem. a. Ind., 19 № 38, 1274. R. Worrall, A. Charlesby, Journ. Appl. Rad. a I 4, 84, 1958. R. Worrall, S. H. Pinner, J. Pol. Sci. 34, № 127, 229, 19
2. А. П. Шейнкер, М. К. Яковлева, Э. В. Кристальны А. Д. Абкин, ДАН СССР 124, № 3, 632, 1959.
3. Абкин А. Д. Докторская диссертация. Физико-химический институт им. К пова, Москва, 1951 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Материалы Всесоюзного совещания по термодинамике и строению растворов (Январь 1958 г.)

Материалы Конференции по физике и физико-химии катализа (Март 1958 г.)

Методы и техника физико-химического исследования

Дискуссия

Письма в редакцию

CONTENTS

Materials of the All-Union Conference on Thermodynamics and Structure of Solutions (January, 1958)

terials of the Conference on Physics and Physical Chemistry of Catalysis (April, 1958)

Experimental Methods and Techniques

Discussion

Communications to the Editor

Технический редактор *Н. А. Колгурина*

- 11360 Подписано к печати 19/XI-1959 г. Печ. л. 21,23 Уч.-изд. л. 22,6
Формат бумаги 70×108 1/16 Бум. л. 7 3/4 Зак. 2261 Тираж 3560 экз.

-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 22 р. 50 к.

ОТКРЫТА ПОДПИСКА НА 1960 ГОД НА ЖУРНАЛЫ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Названия журналов	Номеров в год	Подписная цена	
		годовая	полугодов[ая]
ОБЩЕАКАДЕМИЧЕСКИЕ ЖУРНАЛЫ			
Вестник Академии наук СССР	12	96	48
Доклады Академии наук СССР (без папок)	36	518—40	259—20
Доклады Академии наук СССР (с 6-ю коленкоровыми папками с тиснением)	36	542—40	271—20
Известия Карельского и Кольского филиалов АН СССР	4	28	14
Известия Сибирского отделения АН СССР	12	84	42
Природа	12	84	42
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Акустический журнал	4	48	24
Астрономический журнал	6	99	49—50
Журнал технической физики	12	126	63
Журнал экспериментальной и теоретической физики	12	288	144
Известия Академии наук СССР, серия геофизическая	12	180	90
Известия Академии наук СССР, серия математическая	6	90	45
Известия Академии наук СССР, серия физическая	12	144	72
Кристаллография	6	90	45
Математический сборник	12	144	72
Оптика и спектроскопия	12	162	81
Приборы и техника эксперимента	6	90	45
Теория вероятностей и ее применения	4	45	22—50
Физика твердого тела	12	150	75
ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Высокомолекулярные соединения	12	150	75
Геохимия	8	72	36
Журнал аналитической химии	6	72	36
Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии	6	45	22—50
Журнал неорганической химии	12	270	135
Журнал общей химии	12	330	165
Журнал прикладной химии	12	225	112—50
Журнал физической химии	12	270	135
Известия Академии наук СССР, Отделение химических наук	12	180	90
Коллоидный журнал	6	72	36
Радиохимия	6	72	36
Успехи химии	12	96	48
ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ			
Автоматика и телемеханика	12	135	67—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Металлургия и топливо	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Механика и машиностроение	6	75	37—50
Известия Академии наук СССР, Отделение технических наук. Энергетика и автоматика	6	75	37—50
Прикладная математика и механика	6	117	58—50
Радиотехника и электроника	12	165	82—50

ПОДПИСКА ПРИНИМАЕТСЯ в пунктах подписки Союзпечати, почтамтах, ко[н]торах и отделениях связи, общественными уполномоченными на предприятиях [и] в учреждениях, в научно-исследовательских институтах и учебных заведениях.

Подписка принимается также магазинами «Академкнига» и конторой «Академ[]книга» по адресу:

Москва, К-12, Б. Черкасский пер., 2/10.

«АКАДЕМКНИГА»